

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

Mention : sciences appliquées

PAR

**Pierre VERGNON**

Licencié ès-sciences

Ingénieur-Chimiste E.S.C.I.L.

---

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude du frittage de l'alumine finement divisée

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 16 MAI 1966 devant la Commission d'examen

MM. M. PRETTRE

Président

Ch. EYRAUD

S. TEICHNER

M. SALESSE

} Examineurs



# THÈSES

PRÉSENTÉES

## A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

### LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

Mention : sciences appliquées

PAR

**Pierre VERGNON**

Licencié ès-sciences  
Ingénieur-Chimiste E.S.C.I.L.

---

#### PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude du frittage de l'alumine finement divisée

#### DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le

devant la Commission d'examen

MM. M. PRETTRE

Président

Ch. EYRAUD

S. TEICHNER

M. SALESSE

}

Examineurs

# FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

## Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

## Professeurs honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD,  
Henri EYRAUD, DEJARDIN, VIRET.

## Doyen

M. BRACONNIER.

## Assesseurs

MM. MESNARD, BODIN.

## Professeurs

MM. LONGCHAMBON Minéralogie  
PRETTRE Chimie industrielle  
COURTY Chimie-Physique  
KUHNER Botanique  
MALECOT Mécanique rationnelle et appliquée  
PARIS Chimie minérale  
AUMERAS Chimie  
COLONGE Chimie organique  
JANIN Physique générale  
FLANDRIN Géologie appliquée  
BERNARD Physique industrielle  
DUFAY Jean Astronomie  
NIGON Zoologie expérimentale  
GAUTHIER Henri Géologie générale  
WAUTIER Zoologie  
CHOPIN Chimie biologique  
CUEILLERON Chimie  
BRACONNIER Calcul différentiel et intégral  
EYRAUD Charles Chimie-Physique appliquée

MM. SARAZIN Physique nucléaire  
BODIN Microbiologie et Mycologie  
PERES Physiologie  
MESNARD Electronique  
GRANDMONTAGNE Physique  
BOUTILLIER Minéralogie  
LAFOUCRIERE Physique nucléaire théorique  
DREUX Chimie organique  
TEICHNER Chimie industrielle  
PAVANS DE CECCATTY Zoologie  
MERLIN Chimie analytique  
DUFAY Maurice Physique de l'Atmosphère  
PHILBERT Physique nucléaire  
COHEN-ADAD Chimie  
DAVID Louis Géologie générale  
CHANEL Psychophysiologie  
MAURY Méthodes mathématiques de la Physique  
DEPRAZ Physique nucléaire  
GAUTHIER Jean Chimie  
GAUME Physique expérimentale  
UZAN Physique S. P. C. N.

## Professeurs sans chaire

MM. FERON Mathématiques  
LAFORGUE Physique  
LEGAY Zoologie expérimentale S. P. C. N.  
CHENEVOY Géologie appliquée  
GINET Zoologie  
ASCH Physique  
MICHEL Pierre Minéralogie  
Mlle. MAITROT Physique  
MM. GEVIN Géologie générale

MM. PONASSE Mathématiques  
d'INCAN Physique  
LEFEBVRE Mathématiques  
PERNET Mathématiques  
CHERY Physique  
BERGEON Physique C. S. U.  
Mlle. GAUTHERON Chimie biologique  
DESCOTES Chimie organique  
ERBEIA Physique  
Mme. ERICSON Physique générale  
LEMOIGNE Botanique

## Maîtres de Conférences

MM. MARTEL Mécanique  
MATHIEU Mécanique des Fluides  
PICARD Philippe Mathématiques  
DEMARCO Géologie générale  
MICHEL Georges Biochimie  
LEBRETON Biologie végétale  
DAVID Jean Biologie animale  
TOUSSET Chimie propédeutique

MM. FEUVRAIS Physique Electricité  
PICARD Claude Mathématiques  
SCHMITT Physique M. P. C.  
LAURENT Chimie organique  
ROT Mathématiques  
BETHOUX Mathématiques  
Mlle. CALAIS Mathématiques  
GUSAKOW Physique  
Mlle. THOMAS Chimie Minérale  
COLOBERT Physiologie  
AUBIN Mathématiques  
BUCHWALTER Mathématiques C. S. U.  
COSNIER Psychophysiologie  
Melle. LAMOURE Biologie végétale  
PORTHAULT Chimie C. S. U.  
VALLET Chimie macromoléculaire

## Maître de Conférences adjoint

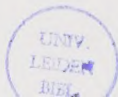
M. PIERRON Chimie

## Conseiller Administratif

M. BURNET

## Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX



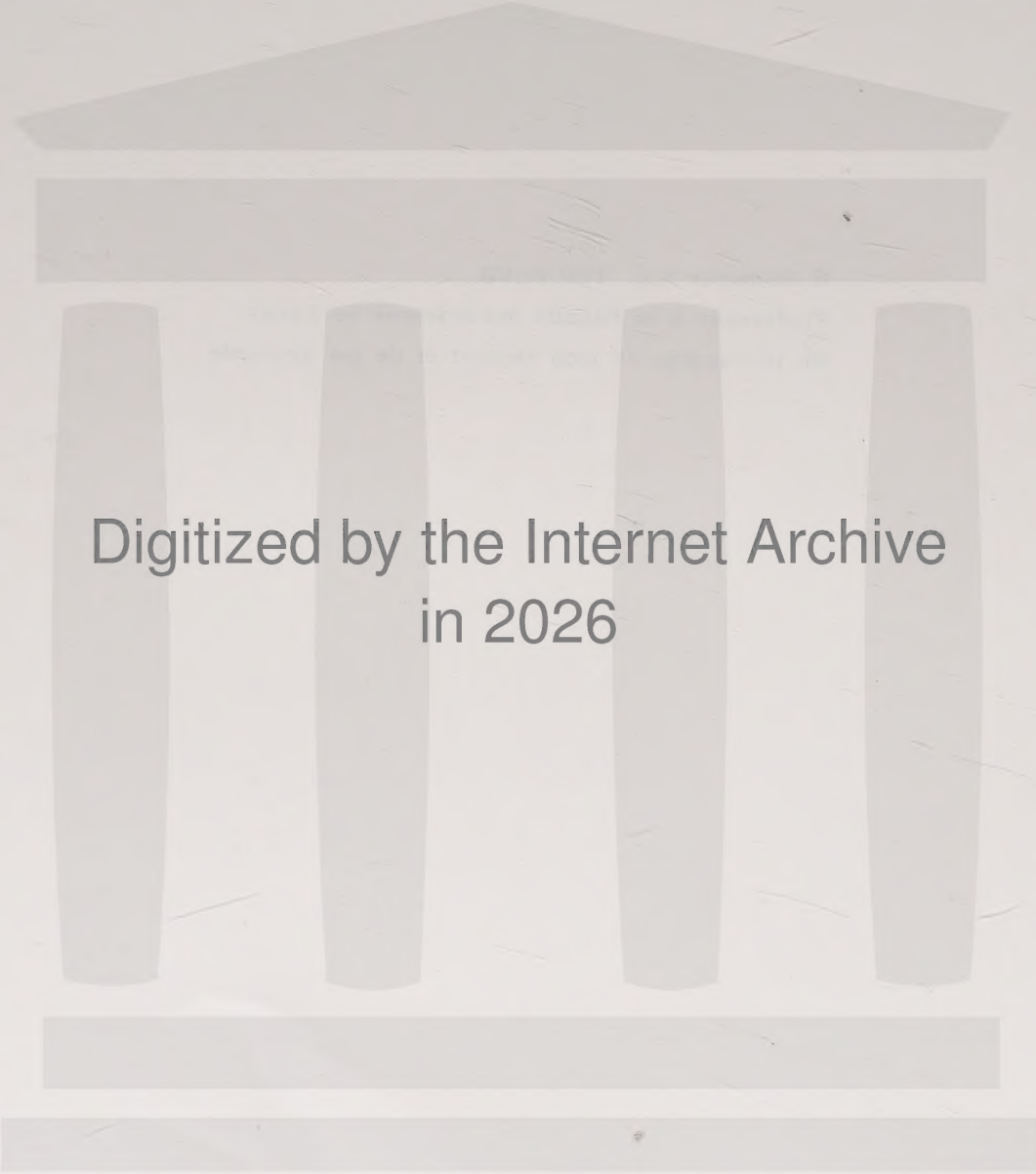
A Monsieur le Professeur M. PRETTE  
Correspondant de l'Académie des Sciences  
Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse  
En hommage respectueux et reconnaissant



A Monsieur S.J. TEICHNER

Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon

En témoignage de mon respect et de ma gratitude



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41553409\\_0007](https://archive.org/details/IA41553409_0007)

A mes parents

A ma femme

A mon fils

A mes amis

En témoignage de toute mon affection.



## AVANT-PROPOS

Le travail que nous présentons dans ce mémoire a été effectué de 1960 à 1965 à l'Institut de Recherches sur la Catalyse.

Nous ne saurions l'exposer sans exprimer à son Directeur, Monsieur le Professeur M. PRETTRE, notre respectueux attachement et notre profonde reconnaissance pour la confiance qu'il nous a témoignée en nous accueillant dans ses Laboratoires et pour la bienveillante attention qu'il nous a toujours manifestée.

Nous exprimons nos très sincères remerciements à Monsieur le Professeur S.J. TEICHNER pour l'aide efficace qu'il nous a apportée. Il nous a judicieusement orienté et guidé dans nos travaux et nous a fait bénéficier, avec un grand dévouement, de son expérience et de ses connaissances en critiquant et discutant nos résultats.

Nous adressons tous nos remerciements à Monsieur le Professeur Ch. EYRAUD et à Monsieur M. SALESSE pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de faire partie de notre jury.

Ce travail a pu être mené à bien grâce à l'appui matériel du Commissariat à l'Energie Atomique. Nous exprimons notre gratitude à Messieurs M. SALESSE, Directeur du département de Métallurgie et R. CAILLAT Chef du service de Chimie du Solide du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay. Nous sommes reconnaissants à Monsieur S. ELSTON chef de la section d'Etude des Réfractaires de l'intérêt qu'il a toujours témoigné pour nos travaux et à Monsieur FRISBY qui a bien voulu nous faire bénéficier de sa compétence particulière dans la technique de la microscopie électronique.

Nous sommes heureux de remercier F. JUILLET, chargé de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, dont l'amitié et la collaboration nous furent précieuses et qui contribua grandement à la réalisation de ce travail.

Il nous est agréable de souligner le climat d'amicale sympathie créé par nos camarades de Laboratoire, nous remercions plus particulièrement Mme GRILLET et Messieurs DIDIER et POMMIER de l'aide qu'ils nous ont apportée dans la réalisation de nombreux travaux.



## TABLE DES MATIÈRES

|                                                                                                               | Pages |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| INTRODUCTION.....                                                                                             | 13    |
| CHAPITRE I - GENERALITES SUR LE FRITTAGE.....                                                                 | 15    |
| 1. Formation des jonctions ou "cous" entre les particules.....                                                | 15    |
| 2. Migration des joints de grains. Grossissement des grains.....                                              | 20    |
| 3. Rôle des joints de grains. Elimination de la porosité.....                                                 | 21    |
| Conclusion.....                                                                                               | 22    |
| CHAPITRE II - MATIERES PREMIERES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....                                            | 25    |
| 1. Poudres d'alumine.....                                                                                     | 25    |
| 2. Comprimés d'alumine.....                                                                                   | 27    |
| 3. Techniques d'enregistrement des retraits linéaires de comprimés à haute tem-<br>pérature dans l'air.....   | 30    |
| CHAPITRE III - COMPORTEMENT DES PARTICULES D'ALUMINE SOUMISES A LA<br>COMPRESSION.....                        | 37    |
| 1. Influence de la compression sur la surface spécifique.....                                                 | 37    |
| 2. Influence de la pression sur la densité des comprimés.....                                                 | 37    |
| Conclusions.....                                                                                              | 41    |
| CHAPITRE IV - INFLUENCE DE LA VITESSE DE MONTEE EN TEMPERATURE SUR<br>LE RETRAIT DES COMPRIMES D'ALUMINE..... | 43    |
| 1. Résultats expérimentaux.....                                                                               | 43    |
| 2. Discussion.....                                                                                            | 48    |
| CHAPITRE V - CINETIQUE DU RETRAIT LINEAIRE DES COMPRIMES D'ALUMINE<br>LORS DU FRITTAGE "ECLAIR".....          | 57    |
| 1. Résultats expérimentaux.....                                                                               | 57    |
| 2. Discussion.....                                                                                            | 71    |
| RESUME ET CONCLUSIONS GENERALES.....                                                                          | 75    |



## INTRODUCTION

Le terme frittage s'applique à tous les procédés qui permettent à une poudre de se transformer en une masse plus compacte après un chauffage à une température suffisante, inférieure toutefois au point de fusion de la substance.

Le frittage dont il a été fait usage dès l'antiquité a été pendant très longtemps caractérisé par son empirisme. Les impératifs de qualité, de productivité et de rapidité de mise au point ont suscité des recherches d'ordre fondamental et technologique qui ont permis peu à peu de formuler des lois ou des règles faisant perdre au frittage son empirisme.

En effet pour aboutir à des frittés répondant aux exigences de plus en plus précises et de plus en plus diverses, l'identification du ou des mécanismes de frittage et la détermination de la nature des facteurs susceptibles d'intervenir sur son évolution constituent des étapes intermédiaires fondamentales.

Parmi ces facteurs, certains restent parfois mal connus. La géométrie interne d'un comprimé confectionné à partir d'une poudre, par exemple, est imprévisible lorsque les particules qui le composent ont des formes plus ou moins complexes et des dimensions variables.

Pour élaborer des théories du frittage il a donc fallu faire appel à des modèles géométriques justiciables de calculs simples. Mais la généralisation de ces théories aux systèmes réels a imposé des corrections et fait apparaître des limites.

Toute étude effectuée sur des systèmes de particules aussi définis que possible est susceptible d'apporter une contribution à l'étude du frittage. Par ailleurs TEICHNER et Col. [1] ont montré que la réactivité physico-chimique d'un solide s'accroît avec son état de division. Il a donc semblé intéressant d'étudier le frittage de microsphères homodispersées d'alumine delta dont les dimensions sont variables à volonté dans un large domaine. Elles sont obtenues par la méthode du réacteur à flamme mis au point par CUER [2]. Les dimensions limites de ces particules peuvent être très faibles (une centaine d'angströms) ce qui leur confère un caractère particulier et original devant permettre d'exalter certains aspects de leur frittage.

Cependant les particules d'alumine recueillies à la sortie du réacteur étant de la forme delta, ne représentent pas le dernier stade de l'évolution cristalline de l'alumine. La phase delta se transforme en alpha au-delà d'une certaine température et la réorganisation du réseau cristallin peut se produire parallèlement au frittage, risquant d'en modifier l'évolution. Aussi une étude complète du frittage de l'alumine en particules homodispersées doit aussi comprendre celui de la phase la plus stable, la phase alpha. L'étude comparée de ces deux types d'alumine, delta et alpha, doit permettre de dégager l'influence de la recristallisation sur le frittage.

L'examen optique, au cours du frittage, du comportement de ces particules extrêmement petites dont le diamètre moyen varie entre 150 et 1200 Å, est très délicat à réaliser. Aussi leur évolution a été suivie à l'échelle macroscopique en mesurant le retrait que peut subir un très grands nombre de ces particules réunies par compression.

Lorsque ces comprimés sont traités à des températures suffisamment élevées, leur retrait est extrêmement rapide (10 % de retrait linéaire en deux secondes) [3]. L'étude cinétique isotherme de telles variations ne peut être faite avec des rétractomètres classiques et nous avons dû adopter une technique faisant appel à l'enregistrement photographique [4].

Parmi les variables qu'il est possible de contrôler (température, vitesse de mise en température, taille des particules, structure cristalline des particules et pression exercée pour la formation des comprimés) la vitesse de mise en température exerce sur le frittage une influence assez

remarquable. Non seulement la vitesse du retrait linéaire est affectée par la vitesse d'échauffement, mais l'état final du comprimé peut être totalement modifié [3, 5]. Il est bien établi que la densification de la matière à fritter se produit déjà lors de l'échauffement conduisant à la température de frittage [6]. Il est donc évident que la manière, lente ou rapide, dont cet échauffement est effectué peut intervenir sur le résultat final du frittage. Jusqu'à présent l'influence du temps mis pour atteindre la température de frittage a été peu étudiée [7].

Après l'étude du comportement des poudres d'alumine comprimées à l'intérieur d'une matrice sous différentes pressions, le rôle exercé par la vitesse de mise en température a été examiné de manière détaillée pour les différentes classes de comprimés appartenant aux phases cristallines alpha et delta et confectionnés sous des pressions comprises entre 14 et 4 000 kg/cm<sup>2</sup>.

Plus particulièrement, l'étude cinétique isotherme du retrait linéaire de ces comprimés entre 1 000 et 1 600° C a fait l'objet de déterminations poussées lorsque les échantillons ont été portés très rapidement (chauffage "éclair") à la température choisie.

## CHAPITRE I

# GÉNÉRALITÉS SUR LE FRITTAGE

Dans ce travail nous désignons par frittage l'ensemble des phénomènes qui conduisent au transport de la matière à l'intérieur d'un comprimé de matériau pur finement divisé. Cette définition élimine de la discussion les mécanismes de frittage qui ont lieu en présence d'une phase liquide, puisqu'au dessous de son point de fusion une substance pure ne peut être qu'entièrement solide.

Les changements géométriques qui se produisent au cours du frittage à l'intérieur d'un ensemble de particules sont difficiles à définir ou à prévoir puisqu'ils dépendent en particulier de la forme, de la taille, de la répartition de la taille et du mode d'empilement des particules. Toutefois un certain nombre de points communs ont pu être mis en évidence. Le début du frittage est caractérisé par l'augmentation des surfaces de contact entre les particules. La formation de ces "ponts" de matière, le plus souvent appelés "cous", peut engendrer, si elle est accompagnée du rapprochement des centres des particules, un retrait du comprimé. Pendant un temps plus ou moins long les espaces vides, ou pores, situés entre les grains restent en communication. Ultérieurement certains de ces pores disparaissent, les autres se ferment, s'isolent, pour n'être éliminés que progressivement et partiellement puisque le frittage d'un comprimé d'une substance divisée pure, ne contenant aucun additif, n'a pas encore permis d'atteindre la densité théorique de la substance.

Le frittage d'une poudre s'accompagne d'une diminution de sa surface spécifique. Aussi les théories du frittage font-elles appel à l'énergie libre superficielle comme un des facteurs déterminant le transport de la matière. Il convient de remarquer que d'autres facteurs peuvent être également incriminés comme les tensions résiduelles ou contraintes qui sont introduites pendant la compression de la poudre, et la gravité dont le rôle ne peut être négligé pour les poudres non comprimées.

Après avoir passé en revue les mécanismes suggérés pour expliquer la formation des "cous" entre les particules nous étudions ceux qui expliquent la migration des joints de grains et l'élimination de la porosité.

### 1. FORMATION DES JONCTIONS OU "COUS" ENTRE LES PARTICULES.

Les principaux mécanismes susceptibles d'expliquer la formation des "cous" entre les particules sont : le fluage visqueux ou plastique, l'évaporation-condensation et la diffusion dont trois types sont distingués, la diffusion superficielle, la diffusion le long des joints de grains et la diffusion en volume, selon les chemins empruntés par les espèces diffusantes.

#### 1, 1. Fluage visqueux et fluage plastique.

Le premier essai en vue d'établir une théorie quantitative du frittage est dû à FRENKEL [8]. Cet auteur suppose qu'aux températures de frittage le flux visqueux sur les surfaces courbes des pores aurait lieu sous l'influence des forces de capillarité. En utilisant le modèle de la figure 1, a il obtient une équation reliant le diamètre  $x$  du "cou" au temps  $t$

$$\frac{x^2}{R} = \frac{3\gamma}{2\eta} t \quad (1)$$

où  $R$  est le rayon des particules sphériques,  $\gamma$  la tension superficielle supposée isotrope et  $\eta$  la viscosité du solide à la température considérée.

Cette équation a été vérifiée expérimentalement par KUCZYNSKI [9] sur des empilements de billes de verre d'un diamètre de 500 microns. KINGERY et BERG [10] ont procédé à des essais

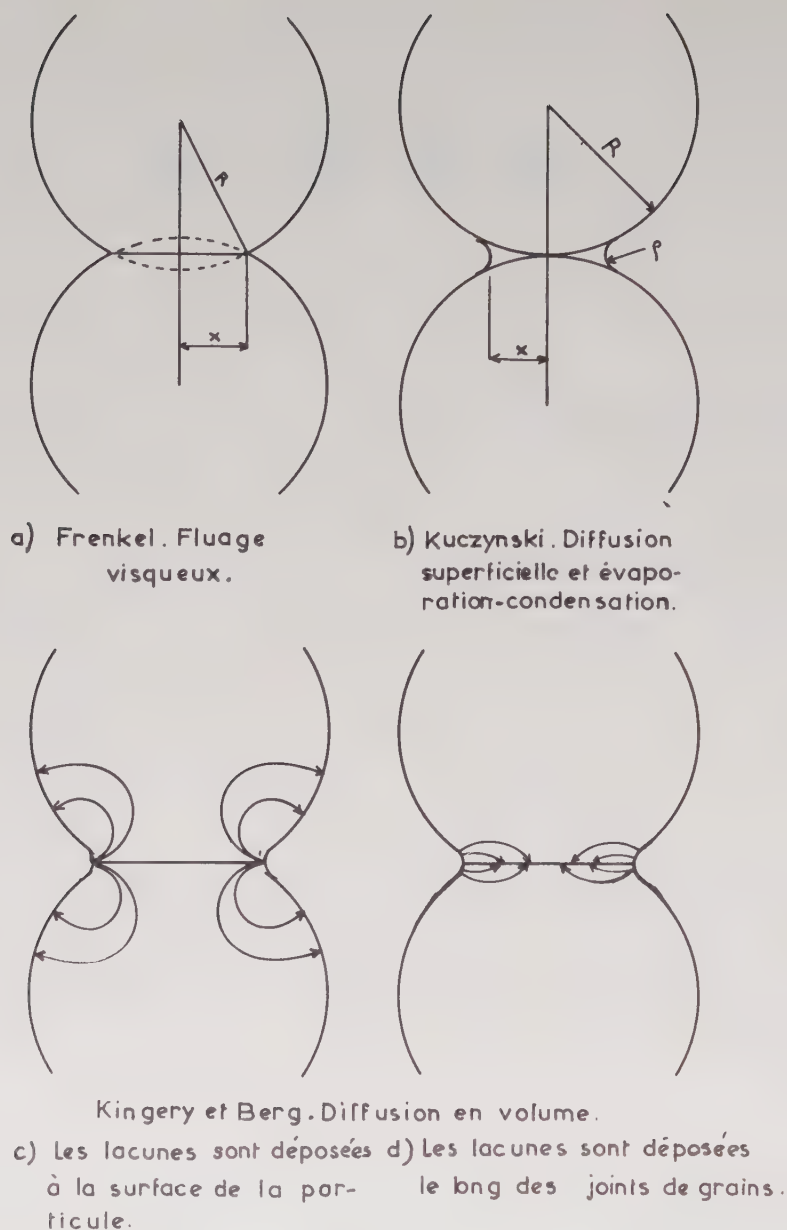


Figure 1 - Modèles de frittage.

similaires avec des billes de verre dix fois plus petites et ont également confirmé cette équation. Plus récemment O'BRIAN et PARRAVANO [11] ont utilisé des sphères d'oxyde de titane de diamètre compris entre 0,5 et 1,3 mm qu'ils ont fritté entre 900 et 1250° C dans l'hydrogène. Leurs résultats sont en accord avec l'équation (1).

Le fluage plastique qui s'opère par glissement suivant des plans et des directions cristallographiques doit être considéré comme spécifique des corps cristallins. CLARK et WHITE [12] analysèrent les premiers stades du frittage à la lumière de ce mécanisme, mais les équations qu'ils proposent ne sont en accord avec les résultats expérimentaux que si un facteur empirique y est introduit. KUCZYNSKI [13] remarque que le fluage plastique a peu de chances de se produire en raison de la faible dimension du rayon de courbure des "cous" qui ne peuvent laisser passer un nombre suffisant de dislocations pour produire une déformation détectable.

## 1, 2. Evaporation-condensation.

Le transport de la matière par ce mécanisme a lieu dans la phase gazeuse et est dû au gradient de pression de vapeur qui existe entre deux points d'une surface où les rayons de courbure sont différents, par exemple le rayon positif  $R$  de la particule sphérique et le rayon négatif  $\rho$  du "cou" (figure 1, b).

KUCZYNSKI [14] a proposé une relation pour le grossissement du "cou" en fonction du temps dans le cas de deux sphères en contact (figure 1, b) ou d'une sphère et un plan

$$\frac{x^3}{R} = K(T) t \quad (2)$$

$K(T)$  est une constante dépendant de la température. La vérification expérimentale de cette équation a été faite par KINGERY et BERG [10] sur des sphères de chlorure de sodium. Travaillant sur le même matériau, mais sous différentes pressions, MOSER et WHITMORE [15] obtiennent une équation de la forme

$$x^3 = K(T, p) t$$

$K(T, p)$  est une fonction de la température et de la pression du gaz environnant.

## 1, 3. Diffusion.

Les ions d'un cristal diffusent en gagnant des sites voisins non occupés, ou lacunes. Le transport de matière se fait en sens inverse de la migration des lacunes. Cette migration est rendue possible par l'excès de lacunes au voisinage de la surface courbe limite du "cou", ce qui entraîne un gradient de la concentration en lacunes entre cette surface et la surface voisine de rayon de courbure positif et plus grand. L'excès de concentration lacunaire est donné par [14].

$$\Delta C = C_0 \frac{\gamma a_0^3}{\rho k T} \quad (3)$$

équation dans laquelle :

$C_0$  est la concentration des sites réticulaires inoccupés dans un cristal non soumis à une contrainte et de surface plane,

$a_0^3$  le volume d'une lacune ( $a_0$  paramètre réticulaire)

$\gamma$  la tension superficielle,

$T$  la température absolue,

$k$  la constante de Boltzman,

$\rho$  le rayon de courbure de la surface du "cou".

Bien que des lacunes puissent se former à partir des dislocations à l'intérieur de la particule [16], il est généralement admis que la source principale des lacunes est la surface du "cou". Les réceptacles où elles disparaissent et le chemin qu'elles suivent offrent plusieurs combinaisons possibles. La surface des particules, les joints de grains, les dislocations à l'intérieur d'un grain peuvent jouer le rôle de réceptacles pour les lacunes qui peuvent migrer soit à la surface, soit dans le réseau cristallin, soit dans la zone de structure mal définie que constitue le joint de grains.

### 1, 3, a. Diffusion superficielle.

KUCZYNSKI [14] admet que l'excès lacunaire est donné par l'équation (3) et il applique la première loi de FICK ce qui lui permet de déduire une équation donnant l'accroissement de la zone de contact entre une sphère et un plan

$$\frac{x^7}{R^2} = \frac{56 \gamma a_0^4}{k T} D_s t \quad (4)$$

le symbolisme est le même que celui utilisé pour les équations précédentes,  $D_s$  étant le coefficient de diffusion superficielle. L'équation reste inchangée pour deux sphères en contact (figure 1, b). Les sites où les lacunes s'écoulent ne sont pas précisés, mais ils sont vraisemblablement situés sur la surface convexe de la particule.

CABRERA [17], en réévaluant le gradient de concentration arrive à une équation de la forme

$$\frac{x^5}{R^2} = K(T) t$$

SCHWED [18] a repris ce travail et a trouvé que  $x$  est proportionnel à  $t^{1/5}$  pour les grosses particules et à  $t^{1/2}$  pour les petites.

De même que l'évaporation-condensation, la diffusion superficielle ne peut être responsable du retrait de comprimés (tout au moins de façon notable). Cependant ces deux mécanismes, en altérant la vitesse du flux de matière dirigé sur le "cou" [16] peuvent intervenir dans le retrait des comprimés dû essentiellement à la diffusion en volume ou le long des joints de grains.

### 1, 3, b. Diffusion en volume.

La première démonstration du transport de la matière par diffusion en volume au cours du frittage est due à KUCZYNSKI [14]. Antérieurement, PINES [19] avait montré que la concentration en lacunes réticulaires (défauts de SCHOTTKY) était plus grande sous la surface concave d'un pore que sous une surface plane et avait conclu que l'élimination des pores pouvait se faire par diffusion de lacunes.

Initialement, KUCZYNSKI [14] a pris comme modèle une sphère et un plan. En supposant en première approximation le gradient de concentration égal à  $\frac{\Delta C}{\rho}$  ( $\rho$  rayon de courbure du cou), l'application de la première loi de FICK permet d'écrire

$$\frac{x^5}{R^2} = \frac{40 \gamma a_0^3}{k T} D_v t \quad (5)$$

$D_v$  est le coefficient de diffusion en volume.

KINGERY et BERG [10] partant des mêmes hypothèses, mais considérant deux sphères en contact retrouvent l'équation (5) lorsque la surface courbe de la particule joue le rôle de réceptacle lacunaire (figure 1, c).

NABARRO [20] et HERRING [21] ont montré que les lacunes formées à la surface d'un pore peuvent être déposées aussi bien au joint de grains immédiatement adjacent qu'à la surface libre de la particule. En supposant que le joint de grains est le réceptacle des lacunes (figure 1, d), KINGERY et BERG [10] déduisent une équation qui a la même forme que l'équation (5), mais dont le coefficient numérique est 80 au lieu de 40

$$\frac{x^5}{R^2} = \frac{80 \gamma a_0^3}{k T} D_v t \quad (6)$$

COBLE [16] a examiné les différentes combinaisons possibles de chemins de diffusion et de réceptacles lacunaires. Cependant avec les mêmes hypothèses que KINGERY et BERG il obtient une équation différente, dans laquelle le rayon du "cou" est proportionnel à  $t^{1/4}$  et non pas à  $t^{1/5}$ . Les résultats expérimentaux de COBLE [16] et ceux de KINGERY et BERG [10] confirment l'équation (6). Mais, comme l'a remarqué COBLE, la loi de variation du rayon du "cou" avec le temps ne permet pas, compte tenu de l'imprécision des résultats expérimentaux, de distinguer avec certitude le mécanisme agissant. Puisque seuls certains mécanismes sont susceptibles de provoquer le rapprochement des centres des sphères en contact, l'établissement d'une expression donnant la variation relative de la distance des centres en fonction du temps fournit un critère supplémentaire de distinction.

Dans le cas de la diffusion en volume, lorsque les joints de grains servent de réceptacles lacunaires ; KINGERY et BERG [10] évaluent géométriquement la quantité  $y$  dont se sont rapprochés les centres des particules, en fonction du rayon des sphères  $R$

$$y \sim \frac{x^2}{2R} \quad (7)$$

et en utilisant l'équation (6) déduisent l'équation

$$\frac{y}{2R} = \frac{\Delta L}{L} = \left( \frac{20 \gamma a_0^3}{\sqrt{2} R^3 k T} D_v \right)^{2/5} t^{2/5} \quad (8)$$

$\frac{\Delta L}{L}$  représente le taux de retrait linéaire d'un ensemble de sphères en contact, c'est-à-dire d'un comprimé composé de particules identiques et sphériques.

Les équations (5), (6) et (8) ont reçu de nombreuses confirmations expérimentales [9, 10, 13, 22, 23, 24, 25, 26].

### 1, 3, c. Diffusion le long des joints de grains.

La diffusion intergranulaire implique ici la pénétration des espèces diffusantes entre les cristaux dans des zones d'épaisseur restreinte mais de structure très particulière souvent considérée comme intermédiaire entre les structures amorphes et cristallines [27] ou encore comme un ensemble de dislocations. COBLE [16] suppose, en tenant compte des expériences de NAVIAS [28] et de BURKE [29], que le joint de grains peut agir à la fois comme chemin de diffusion et comme réceptacle pour les lacunes. En prenant le même modèle que KINGERY (figure 1, d) il trouve que le grossissement du "cou" est proportionnel à  $t^{1/6}$

$$\frac{x^6}{R^2} = \frac{96 \gamma a_0^3 W}{k T} D_j t \quad (9)$$

$D_j$  est le coefficient de diffusion au joint de grains et  $W$  l'épaisseur du joint. La distance entre deux sphères est donnée alors par l'équation

$$\frac{\Delta L}{L} = \left( \frac{3 \gamma a_0^3 W}{R^4 k T} D_j \right)^{1/3} t^{1/3} \quad (10)$$

Dans ce cas, pour que la surface du "cou" conserve une section circulaire, il faut que les lacunes migrent au niveau du joint dans le cou par diffusion superficielle.

Il est difficile de distinguer expérimentalement la diffusion en volume de la diffusion le long des joints de grains [ $\Delta L/L = f(t^{2/5})$  et  $\Delta L/L = f(t^{1/3})$ ]. Avec de grosses particules et pour des températures élevées, le rôle des joints de grains dans la migration des lacunes lors de la formation des "cous" est certainement moins important que celui joué par la diffusion des lacunes à l'intérieur du réseau cristallin. En revanche, pour des particules plus petites, les joints de grains représentent une fraction plus importante du volume total de la matière et aux températures relativement basses ils peuvent offrir un chemin préférentiel pour l'écoulement des lacunes. C'est à cette conclusion qu'arrive JOHNSON [30] qui, ayant trouvé que le retrait varie avec  $t^{0.31}$ , estime que la diffusion le long des joints de grains contrôle le début du frittage de l'alumine.

Avant d'aborder l'évolution ultérieure des phénomènes de frittage, il faut mentionner les "lois de progression" (scaling laws) de HERRING [31] qui propose ainsi un critère pour différencier les mécanismes de transport de la matière. HERRING a montré que les temps  $\Delta t_1$  et  $\Delta t_2$  requis pour des changements géométriques équivalents entre deux groupes de particules dont les rayons sont respectivement  $r_1$  et  $r_2$  sont reliés entre eux par la relation

$$\Delta t_2 = \left( \frac{r_2}{r_1} \right)^p \Delta t_1$$

l'exposant  $p$  étant caractéristique du mécanisme. Bien qu'obtenue par des voies différentes cette équation correspond à l'équation généralisée de KUCZYNSKY

$$\frac{x^n}{R^m} = K(T) t \quad (12)$$

$K(T)$  est une constante pour une température donnée. En écrivant que  $p = n - m$  on a pour les équations (11) et (12)

$n = 2 \quad m = 1 \quad p = 1$  fluage platique ou visqueux

$n = 3 \quad m = 1 \quad p = 2$  évaporation-condensation

$n = 5 \quad m = 2 \quad p = 3$  diffusion en volume

$n = 7 \quad m = 3 \quad p = 4$  diffusion superficielle.

Pour un ensemble de particules en contact, les équations précédentes traduisant le grossissement du "cou" sont valables tant que les "cous" ne se rejoignent pas. Alors, les grains peuvent grossir, modifiant l'évolution du frittage, phénomène examiné ci-après.

## 2. MIGRATION DES JOINTS DE GRAINS. GROSSISSEMENT DES GRAINS.

WHITE [32] remarque qu'au début du frittage, l'augmentation de la taille d'un grain vers une valeur supérieure à celle des particules initiales est improbable. L'examen de la figure 1, c ou 1, d montre que la migration d'un joint à partir d'un "cou" exige une augmentation importante de sa surface et par suite de l'énergie associée à cette migration. En revanche, lorsque les surfaces de contact interparticulaires ont suffisamment grossi pour se rejoindre, le mouvement des joints de grains devient de plus en plus possible. Leur déplacement a lieu sous l'action des forces capillaires résultant de leur courbure et se fait dans la direction correspondant à une diminution de leur surface donc vers leur centre de courbure [33].

BURKE [29, 34] démontre que les grains qui ont plus de six côtés (dans une section bidimensionnelle) ont tendance à grossir aux dépens de grains plus petits qui, étant moins polyédriques, ont des faces concaves et tendent à diminuer de volume.

Il est possible de formuler [34] une loi gouvernant la vitesse de déplacement  $G$  d'un joint de grains de rayon de courbure  $r$

$$G = \frac{K'(T) \gamma}{r}$$

$K'(T)$  étant une constante pour une température donnée et  $\gamma$  la tension superficielle du joint. En admettant que dans un aggrégat polycristallin la taille des grains est sensiblement uniforme, la vitesse de grossissement des grains est inversement proportionnelle au diamètre

$$\frac{dD}{dt} = \frac{K''(T)}{D}$$

$D$  est le diamètre instantané du grains et  $K''(T)$  une constante. Après intégration

$$(D - D_0) = K(T) t^{1/2} \quad (13)$$

$D_0$  étant la taille du grain au temps  $t = 0$  et  $K(T)$  une constante dépendant de la température. Cette loi a été vérifiée par DANIELS et Col. [35]. Les expériences de COBLE [36] et de BRUCH [37] sur des comprimés d'alumine les ont conduit à une expression différente

$$(D^3 - D_0^3) = K(T) t \quad (14)$$

Toutes les expériences réalisées ont cependant montré que le frittage ne permet pas d'obtenir un cristal unique. Il apparaît toujours une taille limite de grain qui serait due à des inclusions d'une autre phase, ces inclusions pouvant être des impuretés ou des pores non éliminés.

La taille finale du grain  $D_f$  est d'autant plus petite que la fraction  $f$  du volume total due aux inclusions est plus grande. Mais plus les inclusions sont petites plus elles sont efficaces. BURKE [34] rapportant les travaux de SMITH et ZENER, a proposé l'équation

$$D_f = \frac{d}{f} \quad (15)$$

$d$  étant le diamètre moyen des inclusions.

Dans tous ces raisonnements le grossissement des grains a été supposé uniforme, tous les grains formés ayant sensiblement la même taille. Mais une autre évolution est également possible, appelée le plus souvent grossissement de grain "discontinu" ou "exagéré". Quelques grands cristallites présents dans la poudre initiale [38] ou bien "l'échappement" de certains joints de grains au-delà de pores qui les retiennent [29], peuvent en être la cause. CUTLER [38] a observé que le grossissement de ces grains les plus grands obéit à l'équation

$$D - D_0 = K t \quad (16)$$

Ce grossissement discontinu entraîne l'isolement de certains pores qui vont rester à l'intérieur des grains. L'élimination de ces pores occlus est beaucoup plus difficile que celle des pores situés sur ou près d'un joint de grains. De nombreuses expériences ont en effet mis en évidence le rôle des joints de grains dans l'élimination de la porosité, phénomène faisant l'objet du développement ci-après.

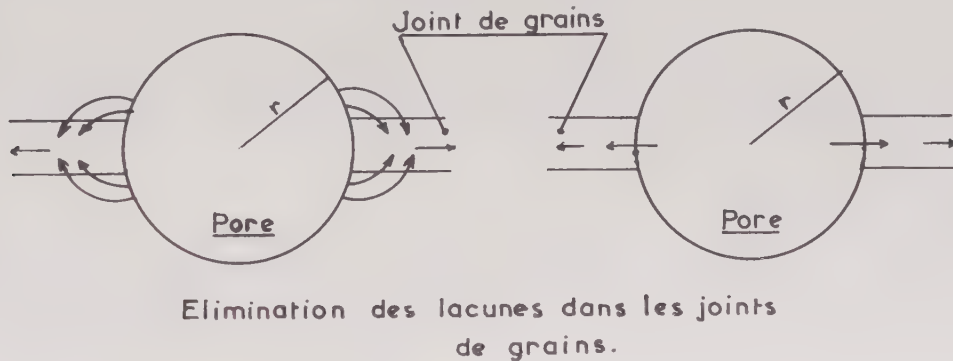
### 3. ROLE DES JOINTS DE GRAINS, ELIMINATION DE LA POROSITE.

COBLE [39], supposant que la configuration d'un arrangement de pores et de joints de grains est contrôlée par la tension superficielle, a établi que, si les surfaces d'un pore sont planes, l'énergie gagnée par la contraction du pore est juste équilibrée par celle nécessaire à l'extension du joint de grains. Ce qui signifie que le contrôle de la fermeture du pore est exercé non seulement par la taille du pore, mais aussi par le nombre de joints qui le coupent. Pour l'alumine [39], par exemple, si un pore est entouré de 12 grains (en deux dimensions) la concentration en lacunes dans le solide immédiatement autour d'un tel pore est égale à celle existant sous une surface plane de grande dimension. Mais un pore qui est entouré par moins de 12 grains agit comme une source de lacunes et tend à se contracter. Si le nombre de grains est supérieur à 12 le pore agit comme un réceptacle de lacunes et grossit.

Une étude effectuée par RHINES et Col. [40] a été basée sur l'évaluation statistique de la taille des pores de comprimés de cuivre en fonction de la durée du frittage. Il est apparu que, bien que le nombre total des pores ait diminué, la taille moyenne de ceux-ci a augmenté. Les pores de petites taille ont disparu les premiers, les pores les plus gros atteignent alors une taille supérieure à celle des plus gros pores présents initialement. Ces résultats infirment l'hypothèse de MACKENZIE et SHUTTLEWORTH [41] qui avaient suggéré un mécanisme d'écoulement visqueux pour expliquer l'élimination de la porosité des solides polycristallins. Le mécanisme de la diffusion en volume semble ainsi beaucoup plus probable comme du reste celui de la diffusion le long des joints de grains dont le rôle a été établi par de très nombreuses expériences. En effet les observations d'ALEXANDER et BALUFFI [23] et les déductions théoriques de NABARRO [20] et de HERRING [21] ont mis en évidence la participation des joints de grains dans l'élimination de la porosité.

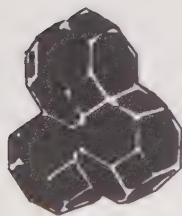
BURKE [29] et COBLE [42] ont également signalé un appauvrissement de la concentration des pores au voisinage des joints de grains dans les comprimés d'alumine. SEIGLE [24] a observé le même phénomène avec des fils de cuivre bobinés sur un mandrin.

Des équations simples ont été proposées pour rendre compte de la rétraction des pores par diffusion en volume ou le long des joints de grains. Elles sont basées sur des modèles géométriques simples.

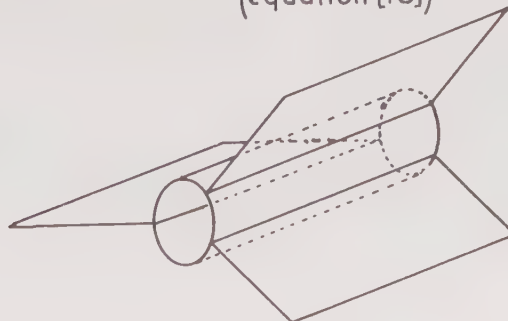


a) Par diffusion en volume  
(équation [17])

b) Directement  
(équation [18])



c) Grains ayant la forme de tétrakaidécédres



d) Pore situé le long de trois joints de grains

Figure 2 -

### 3, 1. Cas d'un pore cylindrique.

L'hypothèse fondamentale est l'existence, au voisinage de la surface de chaque pore, d'une sur-saturation de lacune donnée par l'équation (3) rappelée ci-après

$$\Delta C = \frac{C_o \gamma a_o^3}{\rho k T} \quad (3)$$

Lorsque le transport des lacunes se fait dans la masse (figure 2, a) KUCZYNSKI [43] écrit

$$r^3 = r_o^3 - \frac{3 \gamma a_o^3}{k T} D_v t \quad (17)$$

et pour la diffusion le long des joints de grains (figure 2, b)

$$r^4 = r_o^4 - \frac{2 \gamma a_o^4}{\pi k T} D_j t \quad (18)$$

$r_o$  étant le rayon du pore au temps 0.

L'étude de la diminution de la taille des pores dans le cuivre sur des échantillons réalisés avec des fils de cuivre torsadés ou enroulés sur un mandrin [43, 44, 45] a conduit à une relation de la forme de l'équation (17).

COBLE, pour simplifier les calculs, a supposé [46] que les grains ont la forme de tétrakaidécaèdres et que pendant un temps plus ou moins long les pores, assimilés à des canaux cylindriques sont situés le long des arêtes de trois grains voisins (figures 2, c et 2, d). Il a pu ainsi déduire une équation reliant la variation de la porosité d'un comprimé avec le temps. Lorsque les lacunes diffusent dans la masse du cristal il obtient

$$\frac{dP}{dt} = - \frac{10 \gamma a_o^3}{l^3 k T} D_v \quad (19)$$

$P$  étant la porosité et  $l$  la longueur des arêtes du tétrakaidécaèdre. Pour intégrer cette équation il faut connaître la loi de variation de  $l$  avec le temps. Expérimentalement COBLE [36] a trouvé que le diamètre des grains (donc  $l$ ) est proportionnel à  $t^{1/3}$  ce qui lui permet d'écrire que la porosité décroît linéairement en fonction de  $\log t$ .

### 3, 2. Cas d'un pore sphérique.

Les équations obtenues ont la même forme que dans le cas d'un pore cylindrique, seuls les facteurs numériques changent. Si les pores sphériques sont supposés identiques à l'intérieur d'un comprimé il est aisé d'obtenir la variation de la porosité de ce comprimé en fonction du temps sans passer par les hypothèses simplificatrices de COBLE [36]. En supposant [46] que la taille des grains d'un matériau cristallin varie suivant une loi du type  $R = R_o t^p$  ( $R$  rayon moyen des grains), l'équation (17), par exemple, permet d'écrire

$$P = P_o - \frac{K \gamma a_o^3}{R^3 k T} D_v t^{1-3p} \quad (20)$$

$K$  étant une constante numérique.

Cette équation n'est valable que pour des pores sphériques de même dimension et répartis uniformément ce qui constitue un cas limite peu probable dans la réalité. De plus il n'a pas été tenu compte du fait que la loi de variation de la taille des grains n'est pas nécessairement continue. Enfin la stabilité des structures poreuses est mal connue et l'équation (20) ne peut prétendre à des confirmations expérimentales.

## CONCLUSION

L'étude théorique du frittage qui a été entreprise il y a environ une vingtaine d'années ne permet pas encore de prévoir avec certitude le comportement des divers matériaux étudiés. Il est souvent difficile de trouver un accord satisfaisant entre les équations théoriques et les résultats expérimentaux. Un très grand nombre de facteurs susceptibles d'intervenir tout comme les difficultés

de l'étude expérimentale des réactions à l'état solide en sont les causes principales. Certains de ces facteurs ne figurent généralement pas dans les équations qui sont proposées. Par exemple la nature et la pression des gaz environnant l'échantillon au cours du frittage peuvent jouer un rôle très important.

L'action de l'atmosphère peut avoir un caractère physique ou chimique. Dans le premier cas les gaz enfermés dans les pores occlus s'opposent à sa diminution de volume (VINES et Col [48]). C'est ainsi que l'azote ou l'air, l'argon et l'hélium inhibent la densification de l'alumine (COBLE [49]). Dans le deuxième cas il est généralement admis que pour les oxydes une atmosphère réductrice favorise la formation de lacunes anioniques dans le réseau cristallin [50, 51, 52]. Si c'est un mécanisme de diffusion lacunaire qui contrôle la vitesse du frittage, cette vitesse est accrue.

Il convient de remarquer que les expériences qui ont servi de bases en vue d'une vérification des théories, n'ont pas été faites sur des matériaux absolument purs. Or, des impuretés ou des additifs peuvent influencer considérablement le frittage [34, 53, 54, 55, 56]. D'autre part l'utilisation de particules très petites peut rendre non valables les équations théoriques. Le modèle de KINGERY et BERG, par exemple, (figure 1, d) permet de relier le rayon de courbure  $\rho$  du cou au taux de retrait  $\frac{\Delta L}{L}$

$$\rho = \frac{\Delta L}{L} \cdot R \quad (21)$$

R étant le rayon des particules. Pour des sphères d'un rayon de 100 Å ayant subi un retrait de 1 %, l'équation (21) conduit à un rayon de courbure du cou d'un Å, valeur qui ne peut avoir de signification pour des ions ou des atomes réels. De plus TEICHNER et Col [1] ont montré que l'état de division d'oxydes, tels que l'alumine, peut modifier très nettement leurs propriétés physico-chimiques.

Si l'étude théorique du frittage a permis de nombreux progrès dans le domaine pratique, elle est encore loin de permettre l'explication ou la prévision de tous les résultats expérimentaux.



## CHAPITRE II

# MATIÈRES PREMIÈRES ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

### 1. POUDRES D'ALUMINE

#### 1, 1 Préparation de l'alumine delta

Le mode de préparation et certaines propriétés de l'alumine delta utilisée dans ce travail ont déjà fait l'objet d'études approfondies [57, 58, 59]. Nous nous bornerons donc à rappeler l'essentiel de ces études.

Les échantillons ont été préparés dans le réacteur à flamme mis au point par CUER [2]. Le réactif de départ est le chlorure d'aluminium obtenu au laboratoire à l'état très pur par réaction du chlore sur de l'aluminium à 99,99 %. La couleur blanche du chlorure est un indice de sa grande pureté. Elle indique, en particulier, l'absence de toute trace d'ion  $\text{Fe}^{3+}$  qui coloreraient le produit en jaune. Le chlorure d'aluminium est sublimé et sa vapeur est entraînée par un courant d'oxygène dans la flamme d'un chalumeau oxyhydrique.

La partie métallique du chalumeau, en acier inoxydable au molybdène, est une source possible d'impuretés. Mais la spectrographie d'arc en courant continu n'a permis de déceler, dans l'alumine ainsi obtenue, que des traces de silicium, de fer et de molybdène dont les concentrations sont de l'ordre de quelques parties par million.

Les ions  $\text{Cl}^-$  présents dans l'alumine à la sortie du chalumeau sont éliminés en chauffant l'oxyde à 400° C pendant 24 heures dans une nacelle hémicylindrique mise dans un four ouvert à l'air.

#### 1, 2 Structure de l'alumine obtenue dans le réacteur à flamme

La terminologie utilisée pour désigner les différentes phases cristallines de l'alumine est celle de l'A.L.C.O.A. [60].

L'état cristallin de l'oxyde dépend de la température de la flamme à laquelle il a été élaboré [2]. Les flammes les plus froides (1700° K) ne permettent pas à l'alumine d'acquiescer une organisation cristalline ainsi que l'indiquent l'absence de raies sur les clichés de diffraction X. Des flammes plus chaudes (2400° et 3000° K) conduisent à des structures mieux organisées. L'étude des clichés de raies a montré l'existence de la phase delta.

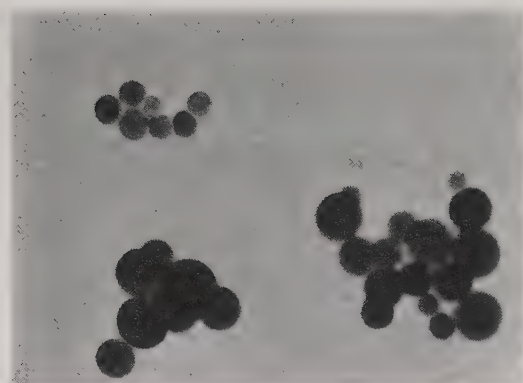
Les clichés de l'alumine élaborée à 2400° K révèlent, par la présence d'un fond continu, l'existence d'une faible proportion d'alumine amorphe. Dans le cas d'une flamme à 3000° K il apparaît quelques raies d'intensité très faible appartenant à la phase  $\theta$ . L'absence de la raie caractéristique de cette phase montre qu'elle n'existe qu'à l'état de traces.

Il a été impossible d'obtenir du corindon, ou alumine alpha, à la sortie du réacteur.

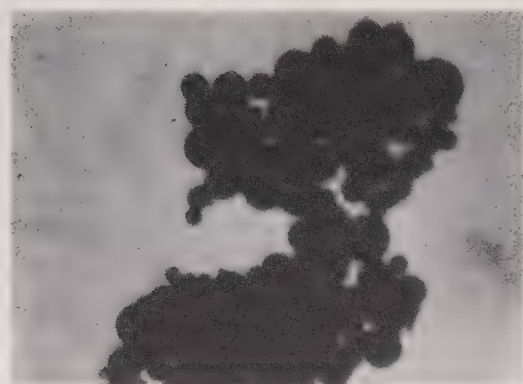
#### 1, 3. Texture et granulométrie des particules de l'alumine delta

L'observation au microscope électronique d'un échantillon de poudre d'alumine permet de préciser la forme du contour extérieur des particules. Celles obtenues dans le réacteur à flamme sont toutes sphériques, comme le montre le cliché n° 1 de la figure 3.

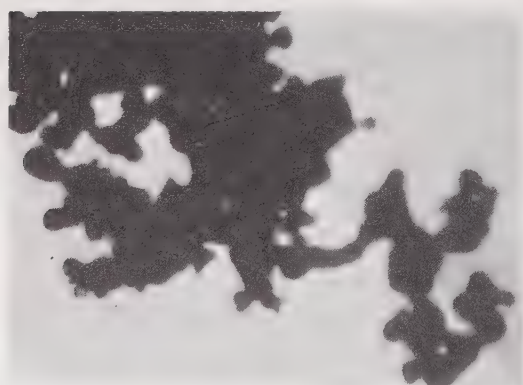
L'examen du microscope électronique ainsi que les photographies qui ont été prises permettent, par application du calcul statistique, de définir une répartition des diamètres des particules et d'accéder à la surface spécifique de la poudre. Cette étude, déjà faite par CUER [57], conduit aux conclusions suivantes :



Cliché n° 1  
Particules d'alumine delta. Diamètre moyen calculé à  
partir de la surface spécifique : 600 Å.  
Grossissement 70 000.



Cliché n° 2  
Particules d'alumine alpha. Diamètre moyen calculé à  
partir de la surface spécifique : 1200 Å.  
Grossissement 34 000



Cliché n° 3  
Particules d'alumine alpha. Diamètre moyen calculé à  
partir de la surface spécifique : 600 Å.  
Grossissement 34 000

Figure 3 - Micrographies électroniques de poudres d'alumine.

- les particules sont sphériques, non poreuses et ne présentent pas de rugosité superficielle notable.

- les particules appartenant à une préparation donnée sont sensiblement homodispersées.

Il est possible de faire varier le diamètre moyen des microsphères d'alumine en modifiant le débit du chlorure d'aluminium envoyé dans la flamme du réacteur. Lorsque la température de celle-ci est fixée à 3 000° K le diamètre moyen des particules peut s'échelonner entre 150 et 1 200 Å suivant le débit du chlorure. Cependant pour les plus petites particules (150 à 300 Å) le rendement horaire en alumine devient très faible. Afin de lui donner une valeur satisfaisante cette classe de particules est élaborée dans une flamme moins chaude (2 400° K) qui, en revanche, ne permet pas la fabrication des particules plus grosses.

Le diamètre moyen des particules est calculé soit à partir des microphotographies soit encore à partir de la surface spécifique, qui est déterminée par la méthode B.E.T. [61], à l'aide de la relation

$$\phi = 6/d_{th} \cdot S$$

$d_{th}$  étant la masse spécifique de l'alumine,  $\phi$  le diamètre moyen des particules et  $S$  la surface spécifique de la poudre. L'utilisation de cette relation est rendue possible par le fait que les particules sont homodispersées et ne présentent pas de porosité interne ni de rugosité superficielle appréciable.

Dans le tableau I sont portés la surface spécifique (colonne 4) et le diamètre moyen correspondant calculé à partir de la relation précédente (colonne 6) des différentes classes d'alumine utilisées dans ce travail.

#### 1, 4. Obtention des particules de corindon

Le traitement thermique de la poudre d'alumine delta à 1 200° C dans l'air permet de transformer quantitativement la forme delta en alpha [58, 62] sans grossissement exagéré des grains (figure 3, clichés n° 2 et 3). C'est ainsi que la transformation de particules sphériques delta de 160 Å (surface spécifique 110 m<sup>2</sup>/g) conduit à des particules d'alumine alpha dont le diamètre moyen calculé à partir de la formule précédente est de 400 Å (surface spécifique 38 m<sup>2</sup>/g). D'autres classes d'alumine delta ont permis d'obtenir des particules de corindon dont les diamètres moyens sont de 600 Å (surface spécifique 25 m<sup>2</sup>/g) et 1 200 Å (surface spécifique 12,5 m<sup>2</sup>/g).

Il faut signaler que les particules composant les poudres d'alumine alpha sont plus ou moins liées ensemble, l'aspect de la poudre lorsqu'elle vient d'être traitée thermiquement est caractéristique. La poudre bien qu'ayant subi un fort retrait volumique (60 à 70 %) conserve la forme du creuset qui la contenait. Une simple agitation suffit pour lui faire perdre sa forme géométrique, donc pour rompre les liaisons interparticulaires les plus faibles. L'examen au microscope électronique montre que si certaines particules ne sont pas soudées (figure 3 cliché n° 2), le plus souvent elles sont agglomérées et peuvent même former dans certains cas des amas (figure 3 cliché n° 3).

### 2. COMPRIMÉS D'ALUMINE.

#### 2, 1. Obtention des comprimés

La poudre d'alumine est mise en forme par compression. Une matrice flottante démontable à double effet a été réalisée par l'usine des Eaux-Clares (Grenoble) de la S.E.C.E.M.A.E.U.. Les comprimés obtenus peuvent être extraits de la matrice sans détérioration. Ils ont la forme de parallélépipèdes rectangles. Deux de leurs dimensions, longueur et largeur sont celles de la matrice (20 x 3,5 mm), la troisième dépend de la quantité de poudre utilisée, de la nature de la poudre et de la pression appliquée. Une hauteur de 2 mm a été choisie. Cette faible hauteur et la compression bilatérale ont pour but d'éviter une répartition non homogène de la pression au sein du comprimé.

L'utilisation de liants permet d'améliorer la répartition de la pression à l'intérieur du comprimé et facilite leur manipulation, mais leur vaporisation au cours du traitement thermique peut créer des pores et des fissures et, ce qui est plus important, ces additions peuvent modifier physiquement ou chimiquement les propriétés superficielles des poudres.

La force de compression est donnée par une presse hydraulique SECHMY équipée d'un dispositif de maintien automatique de la pression, pouvant développer 20 t/cm<sup>2</sup>. La vitesse de mise

TABLEAU I

| 1                         | 2                       | 3                                          | 4                     | 5                      | 6                             | 7                              | 8                                                      | 9                                             |
|---------------------------|-------------------------|--------------------------------------------|-----------------------|------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| Désignation dans le texte |                         | Aspect des particules                      | Surface spécifique    | Masse spécifique       | Diamètre moyen des particules | Densité apparente de la poudre | Densité apparente des comprimés (4 t/cm <sup>2</sup> ) | Porosité des comprimés (4 t/cm <sup>2</sup> ) |
| Delta-150                 | Delta + traces $\theta$ | Sphères                                    | 112 m <sup>2</sup> /g | 3,60 g/cm <sup>3</sup> | 150 Å                         | 0,05 g/cm <sup>3</sup>         | 1,30 g/cm <sup>3</sup>                                 | 63,9 %                                        |
| Delta-160                 | Delta + traces amorphe  |                                            | 110 -                 | 3,32 -                 | 160 -                         | 0,05 -                         | 1,32 -                                                 | 60,2 -                                        |
| Delta-185                 | Delta + traces $\theta$ |                                            | 90 -                  | 3,60 -                 | 185 -                         | 0,10 -                         | 1,40 -                                                 | 61,1 -                                        |
| Delta-200                 | Delta + traces amorphe  |                                            | 90 -                  | 3,32 -                 | 200 -                         | 0,10 -                         | 1,45 -                                                 | 56,3 -                                        |
| Delta-300                 | Delta + traces $\theta$ |                                            | 56 -                  | 3,60 -                 | 300 -                         | 0,10 -                         | 1,65 -                                                 | 54,2 -                                        |
| Delta-310                 | Delta + traces $\theta$ |                                            | 54 -                  | 3,60 -                 | 310 -                         | 0,15 -                         | 1,70 -                                                 | 52,8 -                                        |
| Delta-600                 | Delta + traces $\theta$ |                                            | 28 -                  | 3,60 -                 | 600 -                         | 0,25 -                         | 1,85 -                                                 | 48,6 -                                        |
| Delta-620                 | Delta + traces $\theta$ |                                            | 27 -                  | 3,60 -                 | 620 -                         | 0,25 -                         | 1,88 -                                                 | 47,8 -                                        |
| Delta-1 200               | Delta + traces $\theta$ | Sphères isolées<br>Sphères soudées<br>Amas | 14 -                  | 3,60 -                 | 1 200 -                       | 0,40 -                         | 1,98 -                                                 | 45,0 -                                        |
| Alpha-400                 | Alpha                   |                                            | 38 -                  | 3,98 -                 | 400 -                         | 0,20 -                         | 1,58 -                                                 | 60,3 -                                        |
| Alpha-600                 | Alpha                   |                                            | 25 -                  | 3,98 -                 | 600 -                         | 0,30 -                         | 1,72 -                                                 | 56,8 -                                        |
| Alpha-615                 | Alpha                   |                                            | 24 -                  | 3,98 -                 | 615 -                         | 0,30 -                         | 1,74 -                                                 | 56,3 -                                        |
| Alpha-800                 | Alpha                   |                                            | 19 -                  | 3,98 -                 | 800 -                         | 0,40 -                         | 1,78 -                                                 | 55,3 -                                        |
| Alpha-1 200               | Alpha                   |                                            | 12,5 -                | 3,98 -                 | 1 200 -                       | 0,60 -                         | 1,85 -                                                 | 52,5 -                                        |

sous pression est réglée à volonté par une vanne limitant l'admission de l'huile dans le cylindre à l'intérieur duquel coulisse le piston de la presse. Le plateau inférieur de la presse est relié au piston par une rotule qui assure le parallélisme avec le plateau supérieur lors de la mise en pression de la poudre dans la matrice.

Pour tous les échantillons la pression a été atteinte en 2 mn 30 s et elle a été maintenue 1 mn 30 s. Des variations notables de ces durées ne modifient pratiquement pas les propriétés des comprimés [58].

Pour les poudres comprimées à moins de 500 kg/cm<sup>2</sup> l'action de la presse, dont le manque de sensibilité et de précision dans ce domaine de pression entraînerait des erreurs considérables sur les mesures, est remplacée par celle de poids. Il a été ainsi possible de confectionner des comprimés sous des pressions comprises entre 1 kg/cm<sup>2</sup> et 4 t/cm<sup>2</sup>, ces valeurs étant connues à  $\pm 5$  % près.

## 2. 2. Densité et porosité des comprimés

La densité théorique (ou la masse spécifique) des différentes alumines a été déterminée en utilisant un pycnomètre à débordement. Le liquide pycnométrique (benzène) est introduit sous une pression de 10<sup>-6</sup> mm<sup>2</sup> de mercure dans le pycnomètre qui contient l'échantillon préalablement dégazé. Ceci permet d'éliminer les gaz occlus. Si  $M_0$  est la masse du produit désorbé et  $V_0$  le volume réel de matière la densité théorique est

$$d_{th} = \frac{M_0}{V_0}$$

la densité apparente  $d_{app}$  est donnée par

$$d_{app} = \frac{M_0 d_4^{25}}{mh - \mu}$$

$d_4^{25}$  densité du liquide pycnométrique

mh masse de l'échantillon imbibé de benzène

$\mu$  masse réelle de l'échantillon moins la poussée d'Archimède.

Elle est calculée au moyen de la relation

$$\mu = M_0 - V_0 d_4^{25}$$

La précision des mesures est liée à la quantité de matière dont on dispose. Le faible volume des comprimés après traitement thermique (parfois inférieur à 0,1 cm<sup>3</sup>) a justifié, pour la détermination de la densité apparente, la mesure directe des dimensions géométriques de l'échantillon à l'aide d'un cathétomètre au 1/100 de mm. Ce procédé améliore considérablement la reproductibilité et la rapidité des mesures.

Si L, l et h représentent les trois dimensions d'un comprimé de forme parallélépipédique, la densité apparente est reliée à ces valeurs par

$$d_{app} = \frac{M_0}{L.l.h}$$

La longueur (L), la largeur (l) et la hauteur (h) sont connues à  $\pm 0,01$  mm. Cependant le comprimé n'ayant pas une forme géométrique parfaite, chaque dimension de l'échantillon doit être mesurée sur chaque face en au moins deux points et seule une valeur moyenne corrigée est retenue. En tenant compte des écarts maximaux avec la valeur moyenne, l'erreur commise sur l'évaluation du volume apparent est estimée à  $\pm 3$  %. La masse de l'échantillon désorbé est déterminée avec une précision suffisante pour ne pas entacher d'une nouvelle erreur la valeur de la densité apparente qui est donc connue à  $\pm 3$  %.

Le volume apparent des poudres non comprimées a été mesuré dans une éprouvette graduée, après tassement pendant une minute. En prenant une quantité suffisante de poudre il est possible de fixer l'ordre de grandeur des densités apparentes des différentes classes d'alumine à l'état pulvérulent. Les résultats obtenus sont mentionnés dans la colonne 7 du tableau I.

Les masses spécifiques obtenues par la méthode pycnométrique et les densités apparentes calculées à partir des dimensions géométriques des comprimés confectionnés sous 4 t/cm<sup>2</sup> sont portées (4 t/cm<sup>2</sup>) qui ont été calculées par l'équation

$$\pi = \left( 1 - \frac{d_{app}}{d_{th}} \right) \times 100$$

### 2, 3. Désignation des différents types de comprimés

Afin d'alléger le texte, les diverses poudres d'alumine qui ont servi à la confection des comprimés sont désignés uniquement par leur phase cristalline et le diamètre (calculé à partir de la surface spécifique de la poudre), exprimé en angströms, des particules qui les composent. La pression de formation des comprimés est indiquée entre parenthèses. C'est ainsi, par exemple, qu'un comprimé obtenu sous une pression de 4 t/cm<sup>2</sup> à partir de particules d'alumine delta ayant un diamètre moyen de 300 Å est appelé "delta-300 (4 t/cm<sup>2</sup>)".

## 3. TECHNIQUES D'ENREGISTREMENT DES RETRAITS LINEAIRES DE COMPRIMÉS A HAUTE TEMPERATURE, DANS L'AIR.

### 3, 1. Généralités.

Les rétractomètres et les dilatomètres utilisés pour les températures supérieures à 1000° C sont aussi nombreux que variés, chaque expérimentateur créant pratiquement, par l'apport de modification plus ou moins importantes, un nouveau modèle d'appareil. Cependant les principes des appareils les plus couramment utilisés actuellement, restent attachés à deux types selon que les variations de longueur de l'échantillon sont transmises à l'organe de lecture mécaniquement ou optiquement.

#### 3, 1, a. Appareils à transmission mécanique.

Une réalisation simple de ce type d'appareil consiste à transmettre la dilatation de l'éprouvette à une tige poussoir. Les valeurs obtenues représentant la somme des variations de longueur de l'éprouvette et du poussoir.

Afin de supprimer l'erreur introduite par le poussoir, l'échantillon peut être placé dans un berceau dont le point fixe se trouve à l'extérieur du four. Un poussoir de même nature que le berceau vient appliquer l'éprouvette au fond de celui-ci et sert à la transmission de la dilatation. Sur toute la longueur commune au poussoir et au support, leur dilatation est en sens contraire et s'annule. Cependant la dilatation du support n'est pas compensée sur la longueur de l'éprouvette et les indications finales données par le dispositif de lecture représentent la différence entre la dilatation de l'éprouvette et celle de la matière du support. Les établissements A.D.A.M.E.L. ont réalisé un dilatomètre de ce type permettant d'expérimenter jusqu'à 1500° C [63].

BAUDRAN [64] a conçu un appareil dans lequel les axes de transmission, au lieu d'être parallèles à l'axe longitudinal de l'éprouvette, lui sont perpendiculaires. Si leur écartement est égal à la longueur de l'échantillon, les déplacements des axes sont uniquement fonction des variations de dimension de l'éprouvette sans que la dilatation des palpeurs intervienne.

Tous les appareils de ce type permettent l'enregistrement continu des dilatations ou des retraits, mais l'organe de transmission exerce toujours une poussée perpendiculaire à l'axe de l'échantillon. D'autre part, à l'inertie et à la sensibilité aux chocs thermiques du four, s'ajoutent celles des organes de transmission et l'étude isotherme des retraits ou des dilatations devient pratiquement impossible aux températures élevées.

#### 3, 1, b. Appareils à lecture optique

La longueur de l'éprouvette est déterminée en visant soit les extrémités, soit deux repères faits ou placés sur celle-ci. JOURDAIN, CHALMIN, les établissements JOBIN et YVON en France ont construit des appareils de ce type. Seules interviennent dans les mesures les variations de la dimension de l'éprouvette qui n'est plus alors soumise qu'aux forces de frottement mises en jeu entre elle et son support. Ces forces dépendent du poids de l'échantillon ainsi que de la nature et de l'aire des surfaces en contact. Elles peuvent dans certains cas être rendues négligeables.

La température de travail de ces dilatomètres ou rétractomètres est celle qui peut être atteinte par le four ou supportée par l'échantillon.

Quel que soit le dispositif optique utilisé, les mesures nécessitent toujours un certain temps qui interdit de suivre une évolution dimensionnelle rapide. De plus les mesures ne peuvent être répétées ultérieurement.

Pour remédier à ces inconvénients MAKIPRTTI [4] a photographié l'échantillon placé dans le four. Cette méthode permet de supprimer le facteur personnel d'appréciation. La longueur de l'échantillon étant mesurée sur la pellicule photographique, les mesures peuvent être répétées plusieurs fois. D'autre part l'évolution du phénomène peut être suivie à des intervalles de temps très courts.

G. SPIESS [65] a obtenu des isothermes de retrait en photographiant un comprimé placé dans le champ d'un microscope LEITZ à platine chauffante.

La rapidité avec laquelle des comprimés confectionnés avec des micro-sphères d'alumine se rétractent lorsqu'ils sont portés à des températures supérieures à 1000° C [3], a conduit à utiliser la technique de l'enregistrement photographique.

### 3, 2. Rétractomètre absolu à enregistrement photographique.

Le principe de cet appareil est celui des dilatomètres optiques, le dispositif de lecture étant un appareil photographique.

#### 3, 2, a. Description.

Une représentation schématique de l'appareillage utilisé est donnée sur la figure 4.

Le chauffage de l'échantillon est réalisé grâce à un four électrique DANOU à tube-corps chauffant en réfractaire avec enroulement de bande spiralée de platine rhodié (22 % de rhodium) qui permet d'atteindre une température de 1600° C dans l'air.

Le laboratoire du four est constitué par un tube en alumine frittée de 4 cm de diamètre. L'extrémité arrière de ce tube est obturée par un bouchon en réfractaire. A l'autre extrémité est accolé un réfrigérant annulaire en pyrex de même diamètre intérieur que celui du laboratoire du four. Ce réfrigérant est fermé par un verre anticalorique. Un tel dispositif supprime les variations de l'indice de réfraction de l'air à la sortie du tube laboratoire.

La régulation de la température est assurée par le système "tout ou rien" commandé par un potentiomètre PHILIPS enregistreur (type PR. 2210 A/21) qui reçoit la f.e.m. d'un thermocouple platine-rhodium (20 %) - platine-rhodium (40 %) placé dans le four. La soudure chaude se trouve sous l'échantillon. A 1500° C la température peut être ainsi maintenue constante à  $\pm 5^\circ$  C.

Le comprimé à mesurer est photographié sur une pellicule 24 x 36 placée dans un boîtier ALPA à visée reflex sur lequel est adapté un télé-objectif TELE XENAR SCHNEIDER d'une distance focale de 360 mm. Un rapport unité entre la grosseur de l'objet et son image sur la pellicule est obtenu à l'aide de tubes de rallonge intercalés entre le boîtier et le télé-objectif.

Sans dispositif spécial il est possible de prendre une photographie toutes les secondes.

Les mesures de la longueur de l'image du comprimé sur la pellicule sont faites avec un cathéomètre au 1/100 de mm (GRIFFIN et GEORGE).

La température réelle du comprimé est mesurée à l'aide d'un pyromètre optique monochromatique à disparition de filament (M.E.C.I. ; type PM 130), elle est connue à  $\pm 5^\circ$  C.

#### 3, 2, b. Support de l'échantillon.

Au cours du retrait d'un comprimé, placé sur un support, des forces de frottement interviennent et s'opposent au retrait de l'éprouvette. Il importe donc de choisir un support présentant une surface de contact sans rugosité et ne risquant pas de créer des liaisons avec l'échantillon aux températures élevées. De plus, pour obtenir des mises en température extrêmement rapides il est nécessaire qu'il ait une bonne résistance aux chocs thermiques et une faible inertie thermique.

Pour satisfaire à ces conditions un support en platine rhodié (22 %) a été confectionné. La faible masse de ce support (1,6 g) lui permet d'atteindre la température maximale du four en une dizaine de secondes.

Afin de s'assurer qu'à haute température les métaux de l'alliage ne diffusent pas dans le comprimé d'alumine, il a été procédé à une analyse au spectre d'arc d'un comprimé qui était resté 24 heures sur ce support à 1520° C. Aucune trace de platine ni de rhodium n'a pu être décelée dans le comprimé.

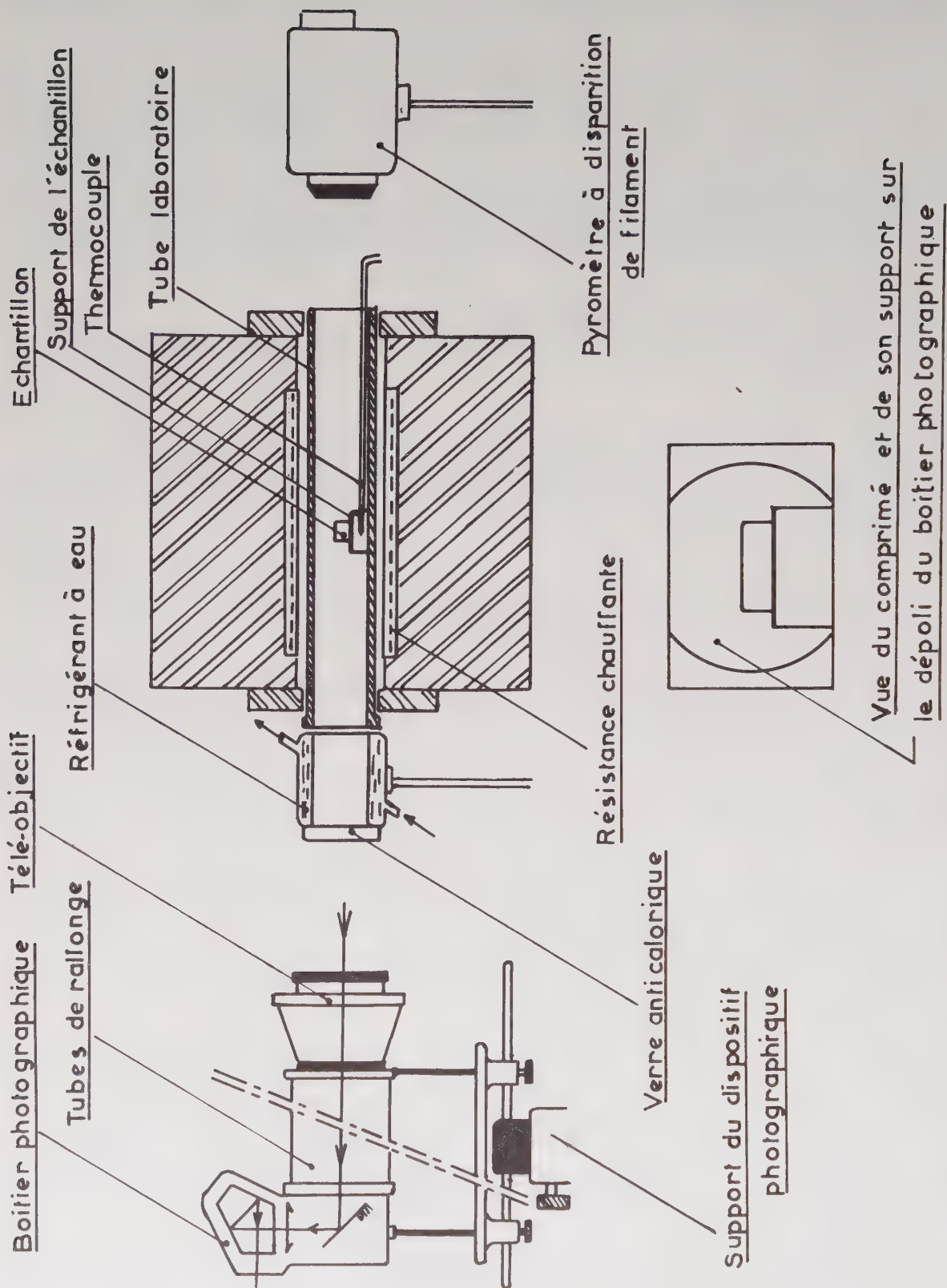


Figure 4 - Rétractomètre absolu à enregistrement photographique.

### 3, 2, c. Mode opératoire.

L'extrême rapidité avec laquelle les comprimés utilisés dans ce travail se rétractent dès l'obtention d'une certaine température, et l'importance de la vitesse de mise en température sur l'évolution ultérieure du phénomène, ont imposé un protocole expérimental bien défini.

Il a été montré expérimentalement que jusqu'à 800° C la vitesse de montée en température n'intervient pas sur le retrait des comprimés. De plus l'évolution ultérieure des comprimés à des températures plus élevées n'est pas influencée par un maintien à 800° C pendant plusieurs minutes.

Il est donc possible de porter lentement (2 minutes) le comprimé dans une zone du four à 800° C et de l'y maintenir (1 minute) ce qui permet un dégazage du comprimé. Le comprimé et son support sont ensuite portés très rapidement (5 à 6 secondes) dans la zone chaude du four.

Dans de nombreux cas, le retrait du comprimé commence à se produire pendant la mise en température élevée et l'origine des temps ne peut être définie avec une précision supérieure à quelques secondes. Le moment où le comprimé quitte la zone de préchauffage du four (800° C) est arbitrairement choisi comme origine des temps.

La première photographie, c'est-à-dire la première mesure, est faite au bout de 10 à 15 secondes, temps nécessaire pour la mise au point de l'image du comprimé sur le dépoli de l'appareil photographique. Lorsque la rapidité du phénomène l'impose, les photographies suivantes peuvent être prises toutes les secondes. A la fin de l'expérience le comprimé est sorti du four immédiatement après la dernière photographie.

### 3, 2, d. Tracé des courbes cinétiques.

Afin de pouvoir comparer les mesures de différentes manipulations un coefficient K, calculé pour chaque expérience, a été déterminé en faisant le rapport de la longueur de l'image du comprimé sur la dernière photographie  $l_{Tf}$  et de la longueur du comprimé mesurée à la température ambiante  $L_{ot}$ . Ce coefficient K comprend :

- le grossissement de l'objectif,  $G_{ob}$
- le facteur correctif dû au verre anticalorique,  $f_{v.a}$
- le facteur correspondant à l'inclinaison éventuelle de l'objet par rapport à l'axe optique et à l'écart de mise au point entre deux expériences,  $i$
- la dilatation thermique du comprimé,  $D$

$$K = G_{ob} \cdot f_{v.a} \cdot i \cdot D$$

Ce coefficient permet de passer de la longueur de l'image du comprimé  $l_{Tt}$  à l'instant  $t$  à celle du comprimé lui-même  $L_{ot}$ , sa longueur étant corrigée de la dilatation thermique

$$L_{ot} = \frac{l_{Tf}}{K}$$

En fait la correction de la dilatation thermique devrait faire intervenir la densité apparente du comprimé qui varie pendant le frittage. Cette variation, par suite de la faible valeur du coefficient de dilatation thermique de l'alumine a été négligée.

Le taux de retrait en % à l'instant  $t$ , la dilatation thermique étant exclue, est donné par

$$r = \frac{L_{oi} - L_{ot}}{L_{oi}} \cdot 100$$

$L_{oi}$  étant la longueur du comprimé mesurée avant chauffage. Ce taux de retrait en % peut être calculé directement à partir des longueurs des images mesurées sur la pellicule

$$r = \frac{l_{Ti} - l_{Tt}}{l_{Ti}} \cdot 100$$

$l_{Ti}$  étant la longueur qu'aurait l'image du comprimé si celui-ci était porté à la température  $T$  de l'expérience

$$l_{Ti} = K \cdot L_{oi}$$

### 3, 2, e. Précision des mesures.

Les longueurs initiales et finales des comprimés sont mesurées avec le microscope comparateur au 1/100 de mm. La reproductibilité des mesures montre que ces longueurs sont connues à  $\pm 0,01$  mm. La longueur des comprimés étant de 20 mm, l'erreur commise est de  $\pm 0,05$  %.

La même erreur est commise sur les mesures des images sur les photographies dont les longueurs sont déterminées directement sur la pellicule à l'aide du microscope comparateur.

D'après le mode de calcul précédent l'erreur commise sur le retrait à chaque instant est

$$\frac{\Delta r}{r} = \frac{\Delta l_{Tt}}{l_{Tt}} + \frac{\Delta L_{of}}{L_{of}} + \frac{\Delta l_{Tf}}{l_{Tf}} + \frac{\Delta L_{oi}}{L_{oi}}$$

toutes ces longueurs étant de l'ordre de 20 mm

$$\frac{\Delta r}{r} = 4 \frac{\Delta L_{oi}}{L_{oi}} = 0,02 \text{ mm}$$

les retraits ne sont donc connus qu'à 0,2 % près.

Cependant les ordonnées d'une courbe isotherme représentant le taux de retrait en fonction du temps pour une température T, sont calculées, comme il a été indiqué précédemment, à partir de la longueur  $l_{Tt}$  de la photographie du comprimé prise à un instant t et de la longueur  $l_{Ti}$  qu'aurait l'image du comprimé initial soumis seulement à la dilatation thermique. Comme cette valeur  $l_{Ti}$ , qui est obtenue à partir des longueurs initiale  $L_{oi}$  et finale  $L_{of}$  du comprimé et de la longueur de la dernière photographie  $l_{Tf}$ , reste la même pour tous les points de la courbe il s'ensuit que l'allure de la courbe n'est affectée pratiquement que par l'erreur commise sur la détermination de la longueur de chaque image photographique.

De plus, ce mode de calcul élimine l'influence des variations dimensionnelles qui peuvent exister entre deux films développés ou conservés dans des conditions différentes par exemple. De telles variations fausseraient la comparaison des résultats relatifs à plusieurs films. L'absence de points aberrants ou de discontinuité dans les courbes obtenues a permis de supposer que les dilatations ou les rétractions locales d'un même film, dues à l'inhomogénéité de celui-ci, n'intervenaient pas dans les mesures.

L'erreur commise sur le temps n'est sensible que si la vitesse de retrait est suffisamment grande. L'instant où la photographie est prise est connu à 1/4 de seconde près. L'imprécision sur le temps n'est donc sensible que pour des vitesses de retrait supérieures à 0,2 mm par seconde.

### 3, 3. Utilisation du dilatomètre A.D.A.M.E.L. en rétractométrie.

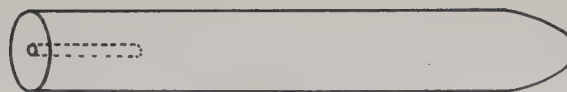
Le dilatomètre A.D.A.M.E.L. type DHT 60 a été utilisé pour suivre les retraits des comprimés d'alumine en température linéairement croissante. De ce fait un certain nombre de modifications ont dû être apportées.

Le principe de ce dilatomètre, envisagé précédemment, consiste à transmettre à un système enregistreur les variations de la longueur d'une éprouvette placée au fond d'un tube fermé en alumine frittée. Une tige poussoir, également en alumine, s'appuie contre l'éprouvette et agit sur un levier solidaire d'un miroir. Ce miroir réfléchit le faisceau lumineux d'une source fixe sur un suiveur de spot à cellule photorésistante. Une plume reliée à ce suiveur se déplace verticalement le long de la génératrice d'un cylindre dont la rotation peut être fonction de la température de l'échantillon ou du temps.

Cet appareil est prévu pour enregistrer des dilatations. Pour suivre des retraits il s'est avéré indispensable de créer une force de rappel supplémentaire sur la tige poussoir pour qu'elle reste en contact permanent avec l'éprouvette.

D'autre part la forme et la taille de l'éprouvette sont définies par le constructeur (figure 5, a). Les comprimés de forme parallélépipédique que nous avons utilisés n'ayant que 20 mm de long (l'éprouvette théorique mesure 50 mm) ont nécessité la fabrication de pièces complémentaires  $P_1$  et  $P_2$  (figure 5, b) en alumine frittée.

La substitution d'une pièce en alumine frittée P (figure 5, c) au comprimé a permis d'établir une courbe d'étalonnage caractéristique du dilatomètre (figure 5, d). Cette courbe permet de corriger celles obtenues avec des comprimés d'alumine.



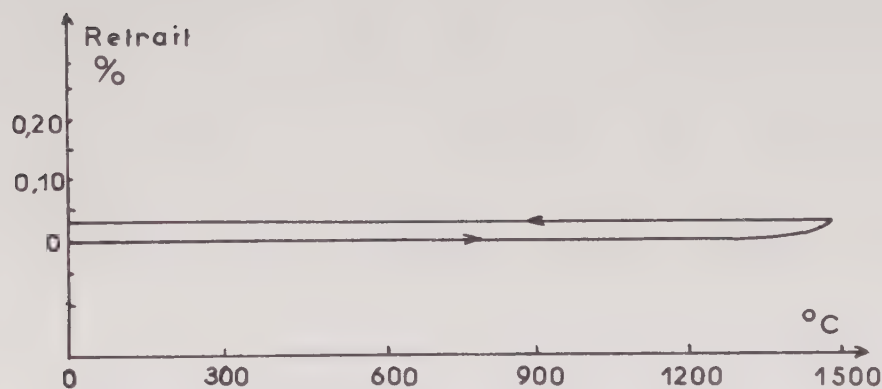
a) Eprouvette théorique.



b) Echantillon à étudier et pièces complémentaires.



c) Echantillon en alumine frittée et pièces complémentaires.



d) Courbe d'étalonnage.

Figure 5 -

A cette correction il faut ajouter celle due à la différence entre la dilatation thermique de la gaine d'alumine et celle du comprimé sur toute la longueur de celui-ci. La dilatation thermique d'un comprimé de poudre d'alumine dont les dimensions et la texture varient avec la température ne peut être connue avec précision. La correction exacte de l'erreur introduite par cette différence ne peut donc être faite. Cette erreur est peu importante compte tenu de la valeur peu élevée du coefficient de dilatation thermique de l'alumine.



## CHAPITRE III

### COMPORTEMENT DES PARTICULES D'ALUMINE SOUMISES A LA COMPRESSION

L'application d'une pression sur une poudre peut avoir pour conséquence de modifier la nature des contacts entre les particules, le nombre de ces contacts, la forme et la dimension des espaces interparticulaires. Lorsque la pression appliquée est suffisamment grande, les particules peuvent se déformer ou se briser.

La détermination de la surface spécifique et de la densité des comprimés obtenus sous différentes pressions ont permis de fournir un certain nombre de renseignements sur le comportement des poudres d'alumine soumises à la compression et sur la morphologie interne des comprimés obtenus.

#### 1. INFLUENCE DE LA COMPRESSION SUR LA SURFACE SPECIFIQUE.

La détermination des surfaces spécifiques par la méthode B.E.T. a permis de comparer les valeurs obtenues pour des comprimés confectionnés sous différentes pressions à celles obtenues pour les poudres initiales (tableau II).

Tableau II

| Pression<br>t/cm <sup>2</sup>              |           | 0   | 1   | 2   | 4   |
|--------------------------------------------|-----------|-----|-----|-----|-----|
| Surface<br>spécifique<br>m <sup>2</sup> /g | Delta-160 | 109 | 107 | 107 | 105 |
|                                            | Delta-600 | 28  | 27  | 28  | 26  |
|                                            | Alpha-400 | 39  | 38  | 39  | 41  |
|                                            | Alpha-800 | 19  | 19  | 18  | 20  |

Les différentes poudres d'alumine sont désignées suivant la notation donnée dans le précédent chapitre.

Les résultats du tableau II montrent que, quelles que soient la nature et la taille des particules, la compression ne modifie pas la surface spécifique, ce qui indique que les particules n'ont pas été brisées ou fragmentées pendant cette compression.

#### 2. INFLUENCE DE LA PRESSION SUR LA DENSITE DES COMPRIMES.

L'influence de la pression appliquée au moment de la confection des comprimés sur leur densité apparente est montrée sur la figure 6 pour les particules des aluminés delta d'un diamètre de 160, 300, et 1200 Å et sur la figure 7 pour les particules des aluminés alpha d'un diamètre de 400, 600 et 1200 Å.

L'examen des courbes de ces deux figures montre que pour les deux types d'alumine, delta et alpha, une densité limite semble être atteinte pour les pressions les plus élevées (4 t/cm<sup>2</sup>). Il faut remarquer toutefois que pour les comprimés de l'alumine alpha la densité limite est atteinte plus progressivement que pour les comprimés de l'alumine delta. La densité de ces derniers comprimés semble ne plus subir de variations notables au-delà d'une pression de 2 t/cm<sup>2</sup>.

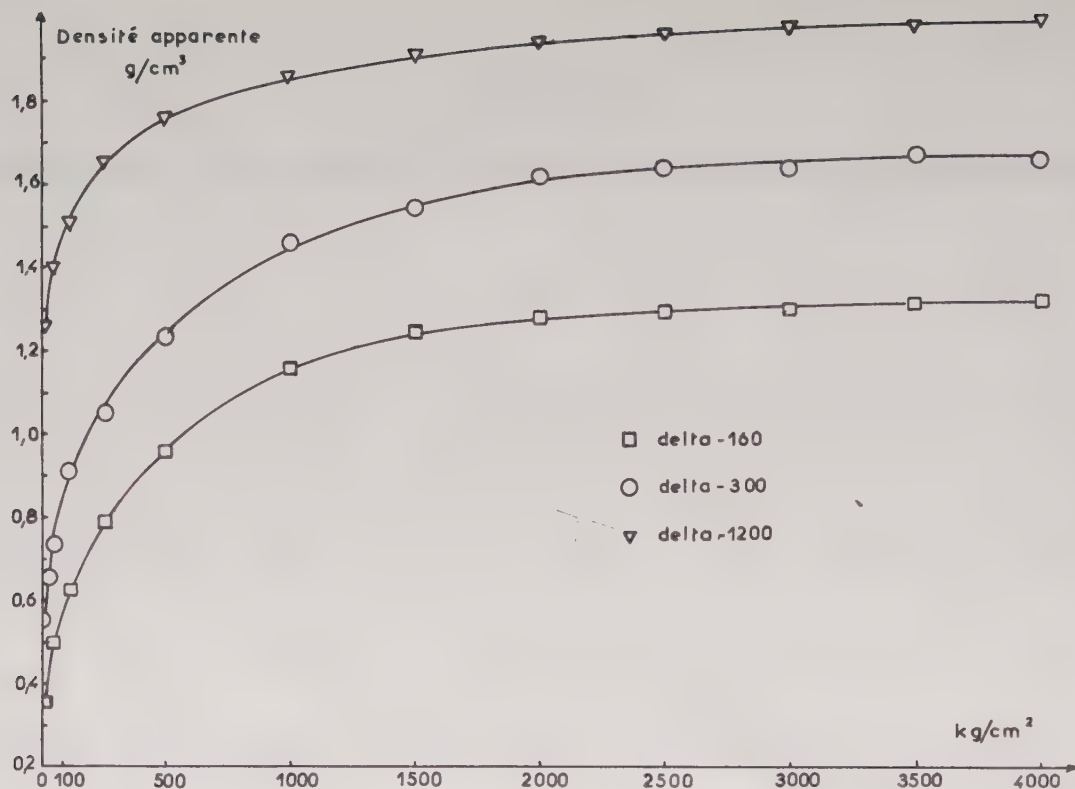


Figure 6 - Densité apparente initiale des comprimés de l'alumine delta en fonction de la pression de formation.

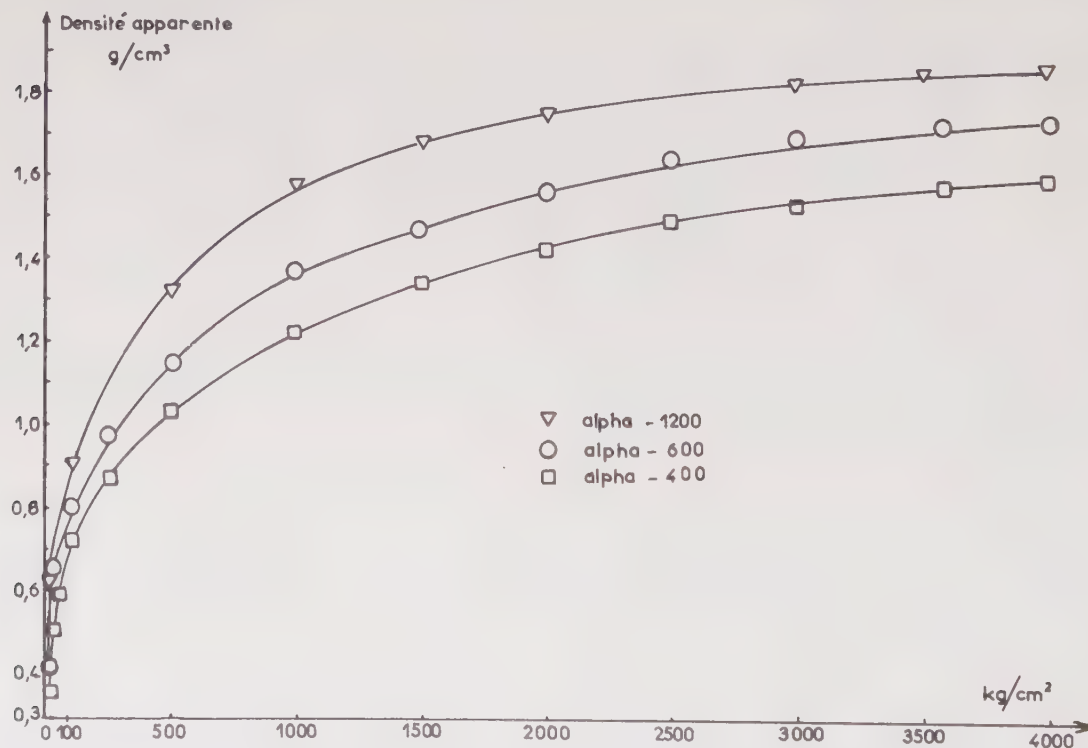


Figure 7 - Densité apparente initiale des comprimés de l'alumine alpha en fonction de la pression de formation.

Cette différence d'allure entre les courbes relatives à l'alumine delta et l'alumine alpha indique que le comportement des particules lors de la compression est différent selon que les particules appartiennent à l'un ou l'autre de ces deux types d'alumine.

## 2, 1. Arrangement des particules pendant la compression.

Lorsqu'un ensemble de particules sphériques, placées dans une matrice est soumis à une pression, la distance moyenne qui sépare leurs centres diminue, le nombre des points de contact entre particules augmente et, par glissement les unes sur les autres, elles ont tendance à s'empiler de façon à occuper le volume minimal. Lorsque l'empilement le plus compact est atteint, l'augmentation de la pression ne provoque plus de diminution de la porosité à condition que les particules ne subissent aucune déformation ou fragmentation.

En réalité il est peu probable d'atteindre cette limite. L'arrangement des particules au sein d'une poudre est soumis aux lois du hasard et les forces de frottement associées à l'encombrement volumique ne permettent pas à ces particules de se déplacer librement pendant la compression. L'empilement obtenu a donc peu de chances d'être uniforme. De plus des pontages comparables à des clefs de voûte peuvent être générateurs de vides interparticulaires importants.

A chaque type d'empilement possible de sphères uniformes correspond un nombre de coordination et une valeur de la porosité. De cette porosité d'un comprimé de sphères sensiblement homodispersées, il est donc possible de déduire un nombre moyen de coordination. KRUYER [66] a tracé la courbe donnant la porosité en fonction du nombre de coordination pour des empilements géométriques simples. Les principales valeurs sont portées dans le tableau III. La dernière colonne de ce tableau correspond à l'empilement le plus compact qui peut être réalisé avec des sphères uniformes.

Tableau III

| Nombre de coordination | 4  | 6    | 8    | 10   | 12 |
|------------------------|----|------|------|------|----|
| Porosité en %          | 60 | 47,6 | 39,6 | 30,2 | 25 |

L'examen des valeurs des porosités des comprimés confectionnés sous 4 t/cm<sup>2</sup> (tableau I, colonne 9) montre que le nombre de coordination moyen, qui est environ 6 pour les comprimés composés des particules les plus grosses (1200 Å), diminue lorsque le diamètre moyen des particules décroît et s'approche de 5 pour les plus petites (160 Å). Il apparaît donc que l'empilement des particules dans un comprimé, qui théoriquement devrait être indépendant de leur taille, s'améliore lorsque le diamètre s'accroît.

## 2, 2. Influence de la taille des particules sur la densité des comprimés.

La figure 8 représente la densité apparente des comprimés d'alumine delta (courbe 1) et alpha (courbe 2) confectionnés sous 4 t/cm<sup>2</sup> à partir des particules de différents diamètres : 150, 185, 300, 310, 600, 620, et 1200 Å pour l'alumine delta, 400, 600, 615, 800, et 1200 Å pour l'alumine alpha. Sur cette figure la densité apparente a été portée en fonction de la surface spécifique des particules d'alumine. La relation linéaire obtenue semble indiquer qu'il s'agit d'un phénomène superficiel. Les particules s'empilent d'autant mieux les unes par rapport aux autres que leur surface spécifique est plus faible.

Il faut remarquer qu'à l'état pulvérulent ce sont également les particules les plus grosses qui conduisent au meilleur empilement (phénomène déjà observé pour des particules inférieures à 30 microns [67]). L'examen de la colonne 7 du tableau I, où sont mentionnées les valeurs des densités apparentes des différentes poudres d'alumine, met en évidence ce résultat.

## 2, 3. Expansion des comprimés. Relâchement des contraintes.

La contraction volumique que subissent les différentes poudres d'alumine lors de la compression, n'est pas totalement irréversible. Les comprimés présentent, après sortie de la matrice qui a servi à les confectionner, des dimensions supérieures à celles de la matrice. Cette expansion varie avec la force de la pression appliquée, la dimension des particules et la nature de l'alumine. Elle a déjà été observée [68] sur des comprimés de poudre métallique et serait due à l'élasticité du matériau. Pour des oxydes cristallins tels que l'alumine, cette hypothèse exige une vérification.

La dilatation du comprimé après sa sortie de la matrice a été mesurée sur la longueur du comprimé (20 mm) c'est-à-dire sur une dimension perpendiculaire au sens des forces de pression.

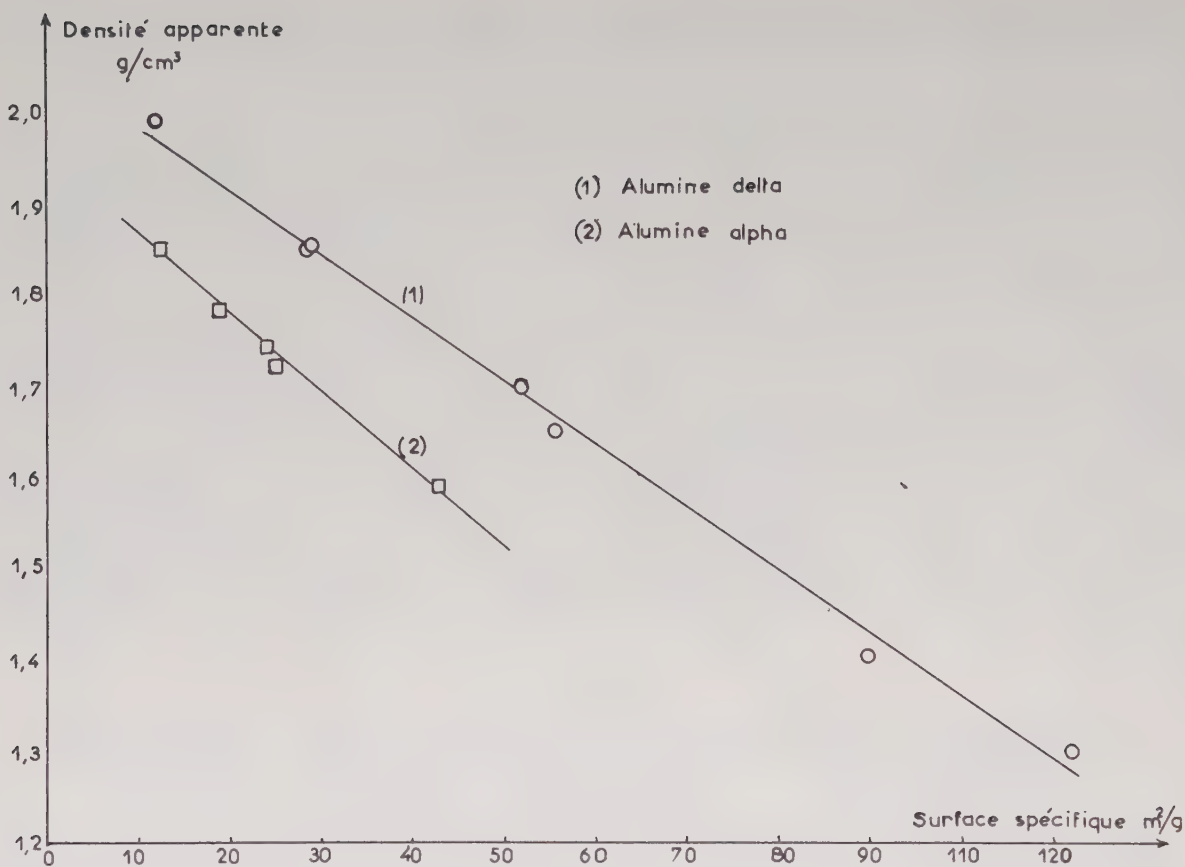


Figure 8 - Relation entre les densités apparentes des comprimés (4 t/cm<sup>2</sup>) d'alumine et leur surface spécifique.

Les courbes de la figure 9 traduisent les variations du taux de dilatation de différentes classes de comprimés en fonction de la pression qui a été appliquée pour leur formation. Les courbes 1 et 2 de cette figure, relatives aux comprimés delta-160 et delta-600 montrent que l'expansion de ces comprimés croît surtout lorsqu'ils ont été confectionnés sous des pressions comprises entre 500 et 1000 kg/cm<sup>2</sup>, alors que pour des pressions supérieures elle semble ne plus augmenter.

Le comportement des comprimés de l'alumine alpha est totalement différent puisque le taux d'expansion décroît progressivement quand augmente la pression de formation (figure 9, courbe 3). Cette différence corrobore l'hypothèse faite précédemment sur l'état de surface des particules de l'alumine alpha dont les contours extérieurs peuvent s'éloigner plus ou moins de ceux d'une sphère. L'augmentation de la pression favorise "l'imbrication", non réversible, de ces particules. Les microsphères de l'alumine delta ne sont évidemment pas justiciables d'une telle interprétation.

L'allure de la courbe 1 et 3 (figure 9), comportant un point d'inflexion tend à montrer que la cause de l'expansion des comprimés de l'alumine delta est différente selon le domaine de pression de formation de ces comprimés. L'étude de l'influence de la taille des particules sur cette expansion dans des domaines de pressions situés de part et d'autre du point d'inflexion doit permettre de justifier les hypothèses avancées pour expliquer cette différence.

Aux pressions suffisamment faibles (14 kg/cm<sup>2</sup>) pour ne pas provoquer de contraintes sur les particules, l'expansion peut être attribuée à des forces analogues à celles qui empêchent des particules extrêmement petites de s'empiler de façon compacte, à des forces électrostatiques de répulsion par exemple [67]. De telles forces, tous les autres facteurs étant égaux par ailleurs, doivent dépendre directement de la surface des particules. La relation linéaire trouvée entre le taux d'expansion de comprimés confectionnés sous 14 kg/cm<sup>2</sup> à partir de particules d'alumine delta de différentes grosseurs, donc de différentes surfaces spécifiques, en fonction de leur surface spécifique (figure 10, courbe 1, échelle du haut pour les abscisses) est tout à fait en faveur de cette hypothèse.

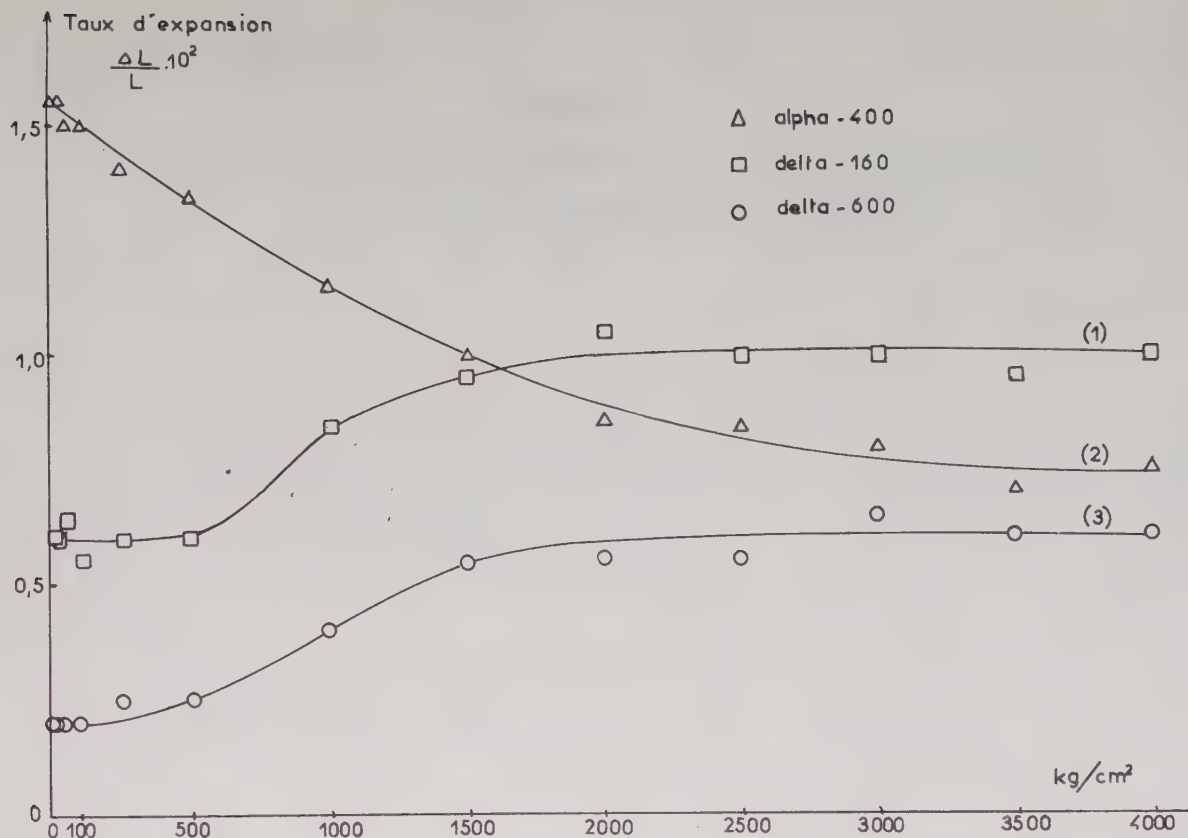


Figure 9 - Taux d'expansion des comprimés d'alumine après sortie de la matrice en fonction de la pression appliquée.

Aux pressions beaucoup plus élevées (4 t/cm<sup>2</sup>) l'expansion des comprimés peut être attribuée à une distorsion des couches superficielles du réseau cristallin qui reste la même quelle que soit la grosseur des particules. L'expansion totale du comprimé est alors liée au nombre de ces particules. Pour des comprimés de même longueur, le nombre de particules le long de cette dimension est inversement proportionnel au diamètre moyen de ces particules. La courbe 2 de la figure 10 traduit la variation du taux d'expansion des comprimés de particules d'alumine delta de diamètre moyen compris entre 160 et 1200 Å et soumises à une pression de 4 t/cm<sup>2</sup>, en fonction de leur diamètre (échelle du bas).

L'alignement des points trouvés permet donc d'attribuer l'expansion des comprimés obtenus sous une pression élevée (4 t/cm<sup>2</sup>) à une déformation élastique des couches superficielles du réseau cristallin de chaque particule.

La texture moins simple des particules d'alumine alpha ne permet pas de leur appliquer les hypothèses précédentes. Des hypothèses supplémentaires tenant compte de leur aspect superficiel seraient nécessaires. La courbe 3 de la figure 10 montre que le taux d'expansion des comprimés réalisés sous 4 t/cm<sup>2</sup> décroît lorsque la taille des particules augmente. Aux faibles pressions les taux d'expansion sont plus élevés (1,60 %) et ne semblent pas varier avec la taille des particules.

## CONCLUSIONS

La compression des microsphères d'alumine delta permet d'améliorer leur empilement. Les particules glissent d'abord les unes sur les autres sans subir de déformation ni de fragmentation et occupent un volume de moins en moins important comme l'indique l'augmentation de la densité apparente des comprimés lorsque la force de compression augmente. Cette diminution de volume se poursuit jusqu'à ce que tous les vides de dimensions supérieures à celles des particules soient occupés à l'exception toutefois de quelques uns, protégés par des pontages. Lorsque cet arrangement

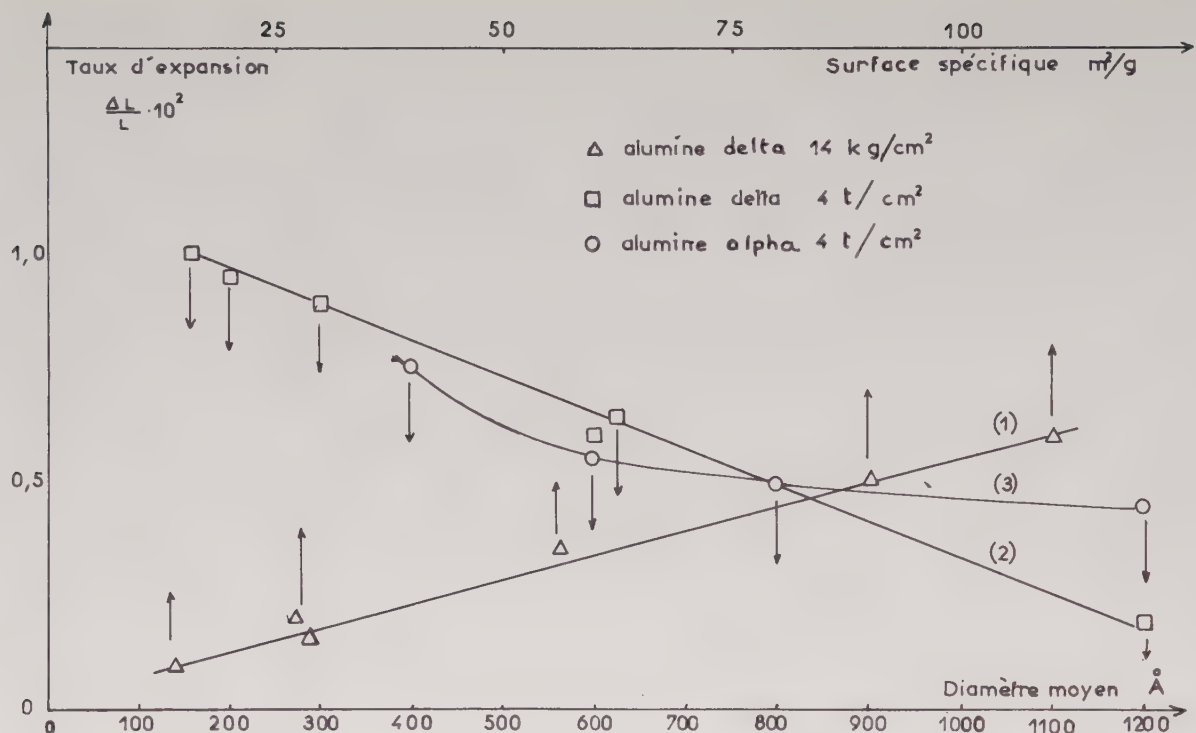


Figure 10 - Influence de la taille des particules sur le taux d'expansion des comprimés.

est atteint l'augmentation de la pression crée des contraintes qui tendent à déformer superficiellement les particules. Mais il n'en résulte qu'une très faible augmentation de la densité apparente du comprimé.

Il est donc possible de distinguer deux étapes au cours de la compression. Dans un premier temps, les dimensions moyennes des pores diminuent quand la pression augmente, cette diminution s'accompagne d'une augmentation du nombre moyen des points de contact entre les particules. Par la suite, les espaces poreux restent sensiblement constants ainsi que le nombre moyen des points de contact, l'augmentation de la pression créant seulement des tensions partiellement réversibles au niveau de ces points de contact.

Les particules les plus grandes conduisent, pour une même pression appliquée, à des densités apparentes plus élevées donc à des porosités totales plus faibles. Cependant dans les comprimés confectionnés avec de grosses particules les pores sont moins nombreux, mais de dimension moyenne plus élevée que dans ceux confectionnés avec des petites particules où les pores, plus petits mais en plus grand nombre, occupent un volume total plus important. C'est ainsi qu'un comprimé delta-160 (4 t/cm²) contient environ  $2 \cdot 10^{17}$  pores par cm³, un comprimé delta-1200 (4 t/cm²) n'en contient que  $8 \cdot 10^{13}$  par cm³, mais ils sont en moyenne sept fois plus grands que ceux du comprimé delta-160 (4 t/cm²).

La texture initiale des particules de l'alumine alpha rend plus complexe leur comportement lors de la compression. Cependant un certain nombre de conclusions restent valables telles que l'amélioration de leur empilement ou de l'"imbrication" des particules avec la pression appliquée ou encore, pour une même pression de formation, l'augmentation de la densité des comprimés avec la taille des particules qui ont servi à les confectionner.

Les contraintes créées lors de la compression des aluminés alpha sont beaucoup moins réversibles aux pressions élevées que pour les particules des aluminés delta. Ce qui permet de supposer qu'elles se conservent davantage pour les comprimés d'alumine alpha.

Enfin il faut signaler que pour les particules de même dimension moyenne la porosité totale subsistant aux pressions élevées (4 t/cm²) est plus importante avec les poudres de l'alumine alpha qu'avec les poudres de l'alumine delta.

## CHAPITRE IV

### INFLUENCE DE LA VITESSE DE MONTÉE EN TEMPÉRATURE SUR LE RETRAIT DES COMPRIMÉS D'ALUMINE

Parmi toutes les variables susceptibles d'influencer le frittage, la température est l'une des plus faciles à contrôler. Quel que soit le mécanisme du frittage, sa vitesse est reliée à la température par une équation du type Arrhénius [69]. Si l'influence de la température est similaire sur tous les mécanismes, sa variation n'affecte que la vitesse du frittage. En revanche, si les vitesses de deux mécanismes compétitifs croissent différemment avec la température, l'évolution totale du frittage peut être liée à cette variable. Suivant le domaine de la température, les vitesses des deux mécanismes peuvent être comparables ou différentes. L'un d'eux risque de modifier considérablement l'état du matériau avant que l'autre n'ait agi de façon appréciable. Tout se passe alors comme si le deuxième mécanisme agissait sur un matériau initialement différent. C'est ainsi que l'état final peut être tout autre à des températures élevées que celui obtenu à des températures plus basses où les deux mécanismes, par exemple, agissent simultanément.

Une conséquence de ce fait se traduit dans la durée mise pour atteindre une température située dans un domaine où l'écart entre les vitesses des deux mécanismes est considérable. Une mise en température instantanée ne permet pratiquement pas à l'un de ces mécanismes d'être prédominant alors que ce même mécanisme pourrait l'être davantage au cours d'une montée lente de la température.

En fait, il est certain que plus de deux mécanismes doivent être mis en cause et ce préambule ne considère qu'un cas limite d'interprétation des résultats expérimentaux.

#### 1. RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Les retraits linéaires des comprimés d'alumine ont été suivis soit par prises de vues photographiques de l'échantillon après que celui-ci ait été introduit rapidement (quelques secondes) dans la zone chaude du four chauffé au préalable à la température désirée, soit avec le rétractomètre A.D.A.M.E.L. pour les mises en températures lentes de l'échantillon (300° C/h).

##### 1. 1. Comportement des comprimés de l'alumine delta confectionnés sous 4 t/cm<sup>2</sup>.

Sur la figure 11 les retraits linéaires de comprimés confectionnés sous 4 t/cm<sup>2</sup> à partir des aluminés delta-160 (courbe 1), delta-300 (courbe 2), delta-600 (courbe 3) et delta-1200 (courbe 4), sont portés en fonction de la température lorsque celle-ci croît linéairement avec le temps à la vitesse de 300° C par heure depuis la température ambiante jusqu'à 1500° C. Les variations extrêmement faibles qui se produisent entre 0 et 500° C, n'ont pas été reproduites sur les courbes de cette figure.

L'examen des courbes montre qu'au-delà de 1100° C environ, pour les échantillons delta-160 (4 t/cm<sup>2</sup>) et delta-300 (4 t/cm<sup>2</sup>), et au-delà de 1200° C pour ceux des deux autres classes d'alumine, le retrait des comprimés croît de façon sensiblement linéaire avec la température pour s'atténuer assez brutalement au-delà d'une certaine température qui est d'autant plus élevée que le diamètre des particules qui composent les comprimés est plus grand. Les températures pour lesquelles se manifestent ces brusques diminutions de la vitesse de retrait, sont approximativement : 1200° C pour les particules de 160 Å de diamètre, 1230° C pour celles de 300 Å, 1320° C pour celles de 600 Å et 1400° C pour celles de 1200 Å.

Si la température à laquelle se produit cette cassure sur les courbes de retrait, est maintenue plusieurs heures, le retrait n'évolue pratiquement plus même lorsque la température augmente à nouveau pour atteindre 1500° C. C'est ainsi que le retrait linéaire final (5,15 %) d'un comprimé

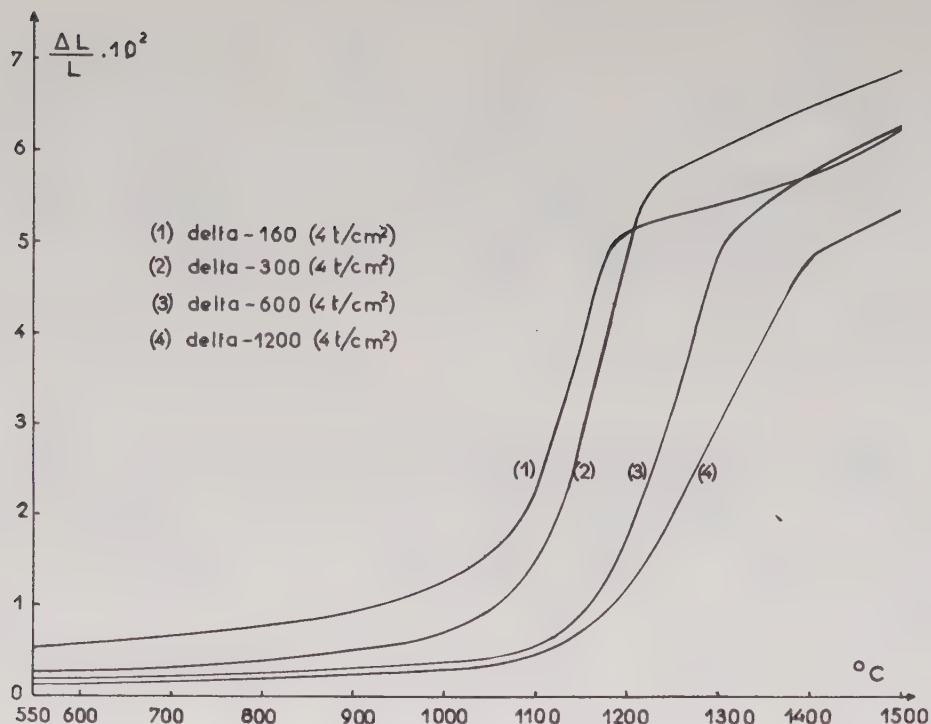


Figure 11 - Retrait linéaire des comprimés (4 t/cm<sup>2</sup>) de l'alumine delta chauffés à température linéairement croissante (300° C/h).

delta-160 (4 t/cm<sup>2</sup>) porté à 1200° C à la vitesse de 300° C/h, puis maintenu 18 heures à cette température et chauffé ensuite jusqu'à 1500° C, est sensiblement égal à celui que ce comprimé présentait au début du palier isotherme (5,10 %) et par conséquent inférieur à celui observé (6,20 %) lorsque le comprimé est directement porté à 1500° C (300° C/h) sans palier isotherme à 1200° C.

Lorsque le maintien à température constante est effectué à 1160° C, c'est-à-dire à une température légèrement inférieure à celle où se produit la cassure, le comprimé continue à se rétracter jusqu'à atteindre (au bout de deux heures) un taux de retrait (5,10 %) comparable à celui obtenu dans le cas d'un palier isotherme à 1200° C. Une fois cette valeur atteinte, ni un maintien isotherme de 16 heures à 1200° C, ni l'augmentation ultérieure de la température jusqu'à 1500° C ne permettent de la dépasser.

Cette stabilisation du retrait des comprimés ne semble plus avoir lieu si le palier isotherme est réalisé à des températures plus basses. A 1100° C, par exemple, le retrait qui est de 2,15 % continue à augmenter jusqu'à 3,90 % au terme du maintien à cette température pendant 18 heures et croît à nouveau quand la température passe de 1100° C à 1500° C, pour atteindre 4,70 %.

Les résultats obtenus avec les différentes classes de comprimés sont résumés dans le tableau IV. Dans la deuxième colonne figurent les températures auxquelles ont été effectués les paliers isothermes après que cette température ait été atteinte à une vitesse linéairement croissante avec le temps (300° C/h). Les retraits linéaires des comprimés au début et à la fin des paliers isothermes (18 h) sont portés respectivement dans les colonnes 3 et 4. Les retraits des comprimés lorsque ceux-ci ont été chauffés directement à 1500° C, sans palier isotherme, à la vitesse de 300° C par heure, se trouvent dans la dernière colonne de ce tableau.

Il est donc montré, notamment d'après les résultats inscrits dans les deux dernières colonnes du tableau IV, que, selon le temps mis pour atteindre une température donnée (1500° C), les retraits finals peuvent être nettement différents. Mais cette différence risque d'être encore accentuée si le comprimé est porté très rapidement (en quelques secondes) à la température finale. Sur la figure 12, sont représentées en fonction du temps les variations du retrait linéaire subi par des comprimés delta-160 (4 t/cm<sup>2</sup>) lorsque la température finale (1200° C) a été atteinte en quelques secondes (courbe 1) et en 4 heures (courbe 2) à la vitesse de 300° C par heure. Dans les deux cas le retrait n'évolue pratiquement plus après 5 heures de chauffage, mais il est alors de 9,90 % lorsque la température a été atteinte en quelques secondes et seulement de 5,15 % lorsqu'elle a été atteinte en 4 heures.

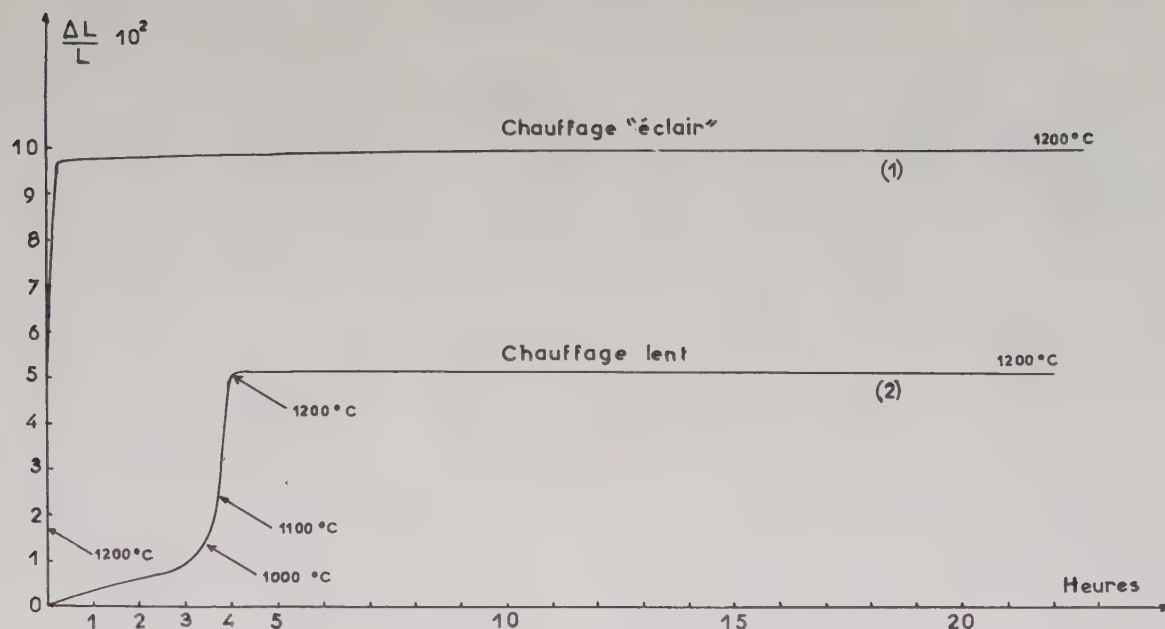


Figure 12 - Influence de la vitesse de chauffage sur le retrait des comprimés delta-160 (4 t/cm²).

Les retraits finals de comprimés delta-160 (4 t/cm²) et delta-1200 (4 t/cm²) traités 18 heures à température constante sont donnés dans le tableau V pour diverses températures atteintes à deux vitesses différentes : 100° C par seconde environ et 300° C par heure.

Tableau IV

| 1                       | 2                      | 3                       | 4                     | 5                                 | 6                                |
|-------------------------|------------------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| Classes des comprimés.  | Température du palier. | 100 ΔL/L (début palier) | 100 ΔL/L (fin palier) | 100 ΔL/L à 1500° C (après palier) | 100 ΔL/L à 1500° C (sans palier) |
| Delta-160<br>(4 t/cm²)  | 1100° C                | 2,15 %                  | 3,90 %                | 4,70 %                            | 6,20 %                           |
|                         | 1160 -                 | 4,30 -                  | 5,10 -                | 5,10 -                            |                                  |
|                         | 1200 -                 | 5,10 -                  | 5,15 -                | 5,15 -                            |                                  |
| Delta-300<br>(4 t/cm²)  | 1200 -                 | 4,95 -                  | 5,50 -                | 5,60 -                            | 6,85 -                           |
|                         | 1230 -                 | 5,60 -                  | 5,65 -                | 5,65 -                            |                                  |
| Delta-600<br>(4 t/cm²)  | 1320 -                 | 5,15 -                  | 5,20 -                | 5,20 -                            | 6,20 -                           |
| Delta-1200<br>(4 t/cm²) | 1200 -                 | 1,15 -                  | 4,10 -                | 4,75 -                            | 5,30 -                           |
|                         | 1400 -                 | 4,75 -                  | 4,80 -                | 4,80 -                            |                                  |

Les résultats présentés dans ce tableau permettent de constater que la vitesse de mise en température a d'autant plus d'influence sur le retrait final que les particules qui ont servi à confectionner les comprimés sont plus petites et que la température finale est plus élevée. Il faut remarquer qu'un chauffage rapide conduit à des retraits plus importants sauf pour les comprimés delta-1200 (4 t/cm²) traités à des températures inférieures ou égales à 1200° C.

Tableau V

| Température finale → | Vitesse de mise en température → | Delta-160 (4 t/cm <sup>2</sup> ) |                      | Delta-1 200 (4 t/cm <sup>2</sup> ) |                      |
|----------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------|------------------------------------|----------------------|
|                      |                                  | 300° C/h<br>100 ΔL/L             | 100° C/s<br>100 ΔL/L | 300° C/h<br>100 ΔL/L               | 100° C/s<br>100 ΔL/L |
| 1 100° C             |                                  | 3,90 %                           | 8,90 %               | 0,80 %                             | 0,50 %               |
| 1 200 -              |                                  | 5,15 -                           | 10,00 -              | 4,10 -                             | 3,00 -               |
| 1 300 -              |                                  | 5,55 -                           | 12,40 -              | 3,90 -                             | 4,40 -               |
| 1 400 -              |                                  | 6,05 -                           | 13,40 -              | 4,80 -                             | 7,20 -               |
| 1 500 -              |                                  | 6,75 -                           | 14,70 -              | 6,40 -                             | 9,10 -               |

Les résultats précédents montrent que l'état final d'un comprimé d'alumine delta dépend pour une grande part de son histoire thermique. Il semble que les retraits tendent vers une limite, mais cette limite varie avec la température, la vitesse de mise en température et le diamètre des particules qui ont servi à confectionner les comprimés. Comme il a été indiqué au chapitre précédent la taille des particules initiales influe sur la forme, la dimension moyenne et le volume total des pores. Ces paramètres peuvent être modifiés indépendamment du diamètre moyen des particules en faisant varier la pression de formation des comprimés confectionnés à partir de la même poudre.

#### 1, 2. Comportement des comprimés d'alumine delta confectionnés sous différentes pressions.

Des comprimés d'alumine delta-160 ont été confectionnés sous des pressions de 14, 500, 1 000 et 4 000 kg/cm<sup>2</sup> puis soumis au cycle thermique du rétractomètre A.D.A.M.E.L. (0 - 1 500 - 0° C à 300° C/h). Les variations de leur retrait linéaire en fonction de la température sont données respectivement sur les courbes 1, 2, 3 et 4 de la figure 13. Quelle que soit la pression de formation des comprimés, l'allure des courbes reste la même. Une cassure apparaît à une température d'autant plus élevée (donc après un temps de chauffage d'autant plus long) que la pression appliquée sur la poudre d'alumine est plus faible.

Il est possible d'arrêter la densification de ces comprimés en les maintenant 18 heures à la température à laquelle se produit la cassure sur les courbes de la figure 13. Portés ensuite à 1 500° C ils n'accusent plus de retrait à l'exception toutefois des comprimés confectionnés sous 14 kg/cm<sup>2</sup> qui continuent à se rétracter quand la température croît à nouveau après avoir été maintenue 18 heures à 1 400° C. Dans tous les autres cas la valeur du retrait obtenu à 1 500° C reste inférieure à celle d'un même comprimé chauffé à cette température sans palier isotherme.

Les résultats concernant les quatre classes de comprimés sont mentionnés dans le tableau VI où figurent les températures des cassures des courbes de la figure 13 (colonne 2), les retraits des comprimés lorsqu'ils ont atteint ces températures (colonne 3) et lorsqu'ils ont été portés à 1 500° C, soit après avoir été maintenus 18 heures à la température indiquée dans la deuxième colonne 4), soit directement (colonne 5).

Il apparaît donc que la pression de formation des comprimés influe tout autant que le diamètre moyen des particules qui ont servi à les confectionner, sur la température à laquelle se produit la cassure sur la courbe donnant le retrait en fonction de la température lorsque celle-ci varie linéairement avec le temps. Plus la pression de formation est faible plus le retrait avant la cassure est important.

Lorsque la pression de formation des comprimés devient très faible (14 kg/cm<sup>2</sup>), il n'est plus possible de stabiliser le retrait par un maintien prolongé à la température (1 400° C) à laquelle se produit la cassure. Pour un temps de chauffage à 1 400° C suffisamment long (18 heures), le comprimé acquiert un retrait (31,00 %) supérieur à celui (30,60 %) obtenu lorsqu'il est porté à 1 500° C en 5 heures.

L'influence de la vitesse de montée en température est mise en évidence pour les comprimés delta-160 (14 kg/cm<sup>2</sup>) sur les courbes de la figure 14. L'étude porte sur deux températures, 1 215 et 1 400° C, qui sont atteintes soit à la vitesse de 300° C par heure (courbes 1 et 3) soit à la vitesse moyenne de 100° C par seconde (courbes 2 et 4). Il semble cependant qu'un chauffage lent à

Tableau VI

| 1                                        | 2                          | 3                                  | 4                                  | 5                                |
|------------------------------------------|----------------------------|------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|
| Classe des comprimés.                    | Température de la cassure. | 100 $\Delta L/L$<br>(début palier) | 100 $\Delta L/L$<br>(après palier) | 100 $\Delta L/L$<br>(fin palier) |
| Delta-160<br>(14 kg/cm <sup>2</sup> )    | 1 400° C                   | 29,30 %                            | 31,40 %                            | 30,60 %                          |
| Delta-160<br>(500 kg/cm <sup>2</sup> )   | 1 300 -                    | 11,00 -                            | 11,10 -                            | 11,85 -                          |
| Delta-160<br>(1 000 kg/cm <sup>2</sup> ) | 1 240 -                    | 6,80 -                             | 6,85 -                             | 7,85 -                           |
| Delta-160<br>(4 000 kg/cm <sup>2</sup> ) | 1 200 -                    | 5,10 -                             | 5,15 -                             | 6,20 -                           |

1 215° C (300° C/h) doit permettre d'aboutir à des retraits égaux ou supérieurs à ceux obtenus après un chauffage rapide à condition de maintenir la température suffisamment longtemps (au moins 25 heures). A 1 400° C, bien que l'écart entre les retraits soit beaucoup moins important que pour les comprimés confectionnés à partir de la même poudre sous 4 t/cm<sup>2</sup>, c'est le chauffage rapide qui conduit toujours au retrait le plus important.

Avant de discuter ces résultats en détail, il importe d'étudier le comportement des comprimés de l'alumine alpha.

### 1, 3. Comportement des comprimés de l'alumine alpha.

L'alumine alpha préparée à partir de l'alumine delta par simple traitement thermique (1 200° C dans l'air pendant 24 heures) diffère de la poudre originelle, non seulement par la structure cristalline, mais aussi, comme il a été signalé antérieurement, par la texture des particules qui la composent.

Des comprimés confectionnés sous 4 t/cm<sup>2</sup> à partir des aluminés alpha-400, alpha-600 et alpha-1 200 ont été étudiés de façon analogue à ceux de l'alumine delta. Leur retrait a d'abord été suivi au cours du chauffage en température linéairement croissante (300° C/h) depuis la température ambiante jusqu'à 1 500° C, puis en intercalant un palier isotherme de plusieurs heures. Les valeurs des retraits obtenus dans la première série d'expériences sont portées sur la figure 15. Les courbes 1, 2 et 3 sont relatives respectivement aux échantillons alpha-400 (4 t/cm<sup>2</sup>), alpha-600 (4 t/cm<sup>2</sup>) et alpha-1 200 (4 t/cm<sup>2</sup>). Elles ont sensiblement la même allure et n'accusent aucune tendance à s'infléchir même pour la plus forte température atteinte (1 500° C). En tenant compte de ce qui a été observé pour les comprimés de l'alumine delta, l'absence de cassure sur ces courbes laisse prévoir qu'il ne doit pas être possible d'arrêter la densification des comprimés alpha par un maintien prolongé à une température inférieure à 1 500° C. Les paliers isothermes réalisés à 1 210° C, 1 300° C et 1 400° C ont confirmé cette hypothèse. Les résultats obtenus avec des comprimés alpha-400 (4 t/cm<sup>2</sup>) et alpha-1 200 (4 t/cm<sup>2</sup>) sont résumés dans le tableau VII.

L'influence du temps nécessaire pour atteindre une température donnée, semble se manifester également pour les comprimés de l'alumine alpha et est mis en évidence sur les courbes de la figure 16 où le retrait linéaire de comprimés alpha-400 (4 t/cm<sup>2</sup>) est porté en fonction du temps à trois températures différentes. Chacune de ces températures a été atteinte soit à une vitesse moyenne de 100° C par seconde (courbes 1, 4 et 6 en trait plein) soit à la vitesse de 300° C par heure (courbes 1, 3 et 6 en trait pointillé).

Bien qu'intervenant de façon moins sensible que pour les comprimés de l'alumine delta, un chauffage extrêmement rapide permet d'obtenir des retraits finals plus importants qu'un chauffage lent à condition de s'exercer sur les particules les plus petites (400 Å). Des particules plus grosses (1 200 Å) ne conduisent pas à ce résultat puisqu'après 18 heures de chauffage à 1 300° C deux comprimés alpha-1 200 (4 t/cm<sup>2</sup>) portés à cette température, l'un en quelques secondes l'autre en 4 h 20 mn, accusent sensiblement le même retrait (5,85 % et 5,90 %).

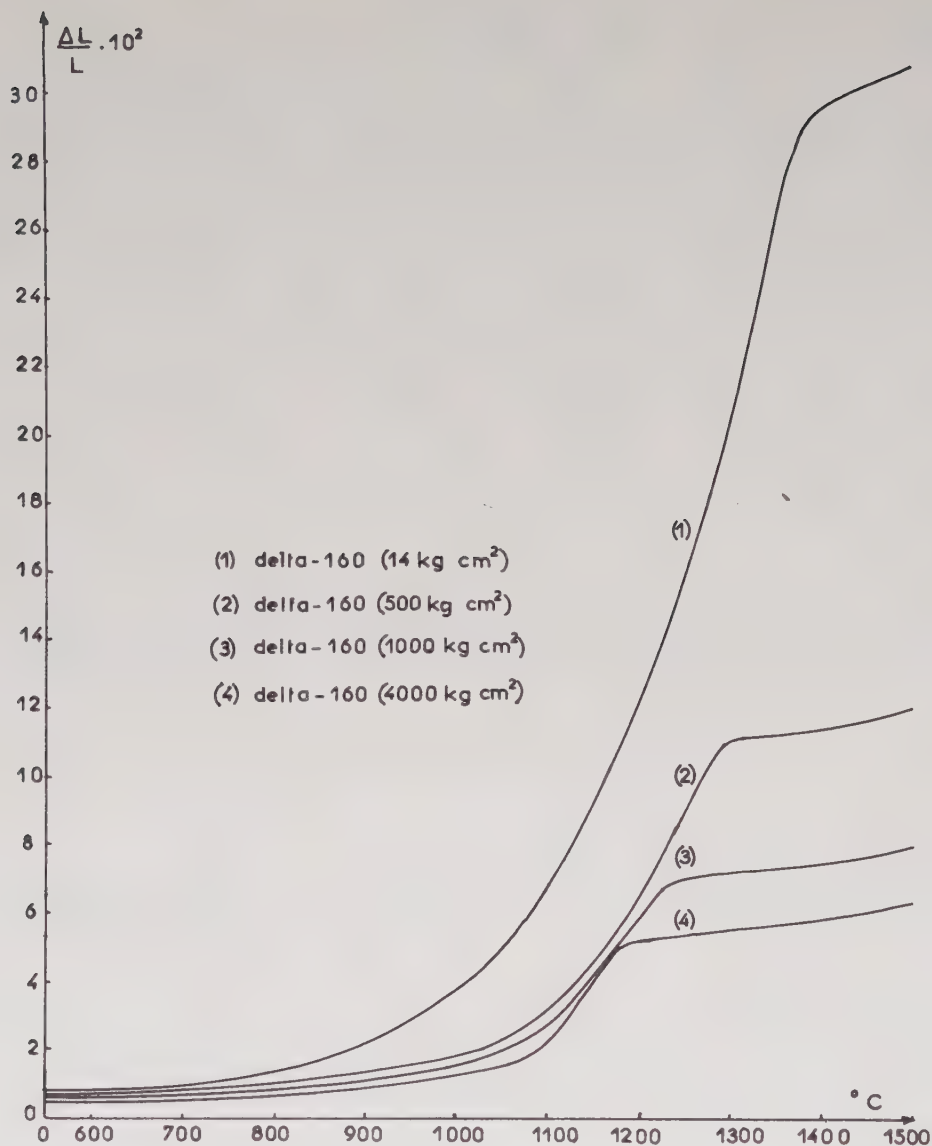


Figure 13 - Retrait linéaire des comprimés delta-160 confectionnés sous différentes pressions et chauffés à température linéairement croissante.

Il apparaît donc que les comprimés de l'alumine alpha se comportent différemment de ceux de l'alumine delta, mais l'alumine alpha ne peut pas subir de changement de phase au cours du traitement thermique.

Il reste donc à préciser dans quelles conditions se produit cette transformation cristalline et comment elle peut affecter le retrait des comprimés de l'alumine delta.

## 2. DISCUSSION

Le dosage de la phase alpha dans des comprimés confectionnés sous 4 t/cm<sup>2</sup> avec des particules de l'alumine delta de 150 Å de diamètre indique que la transformation, qui se manifeste dès 1 000° C, est totale après deux heures de chauffage à 1 100° C. A 1 200° C, elle nécessite seulement une dizaine de minutes et à 1 300° C, quatre minutes suffisent [62]. Il est donc légitime d'admettre que les retraits observés aux températures supérieures à 1 000° C pour les comprimés de l'alumine delta, s'effectuent en même temps que la réorganisation du réseau cristallin.

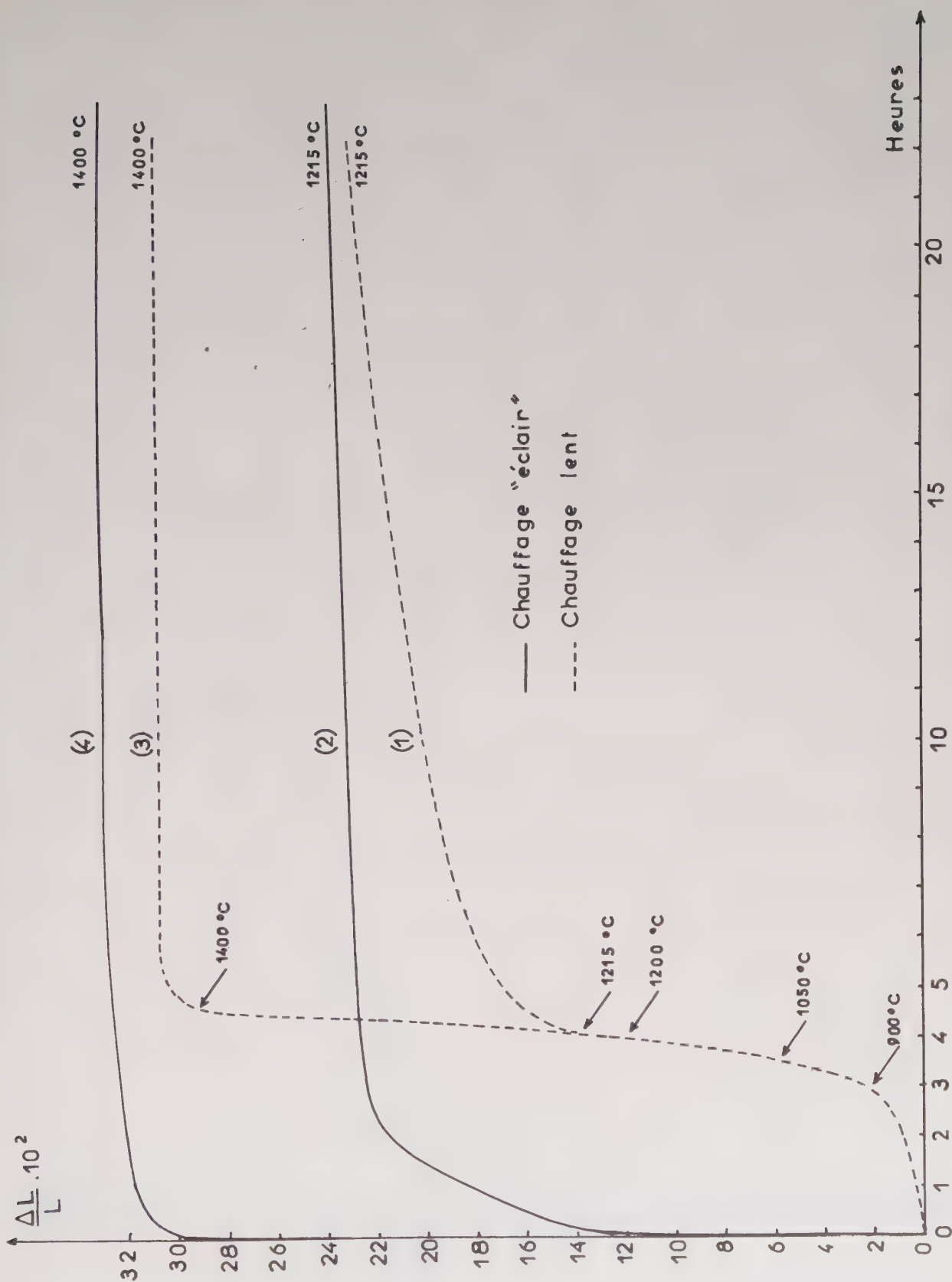


Figure 14 - Influence de la vitesse de chauffage sur le retrait linéaire des comprimés delta-160 (14 kg/cm<sup>2</sup>).

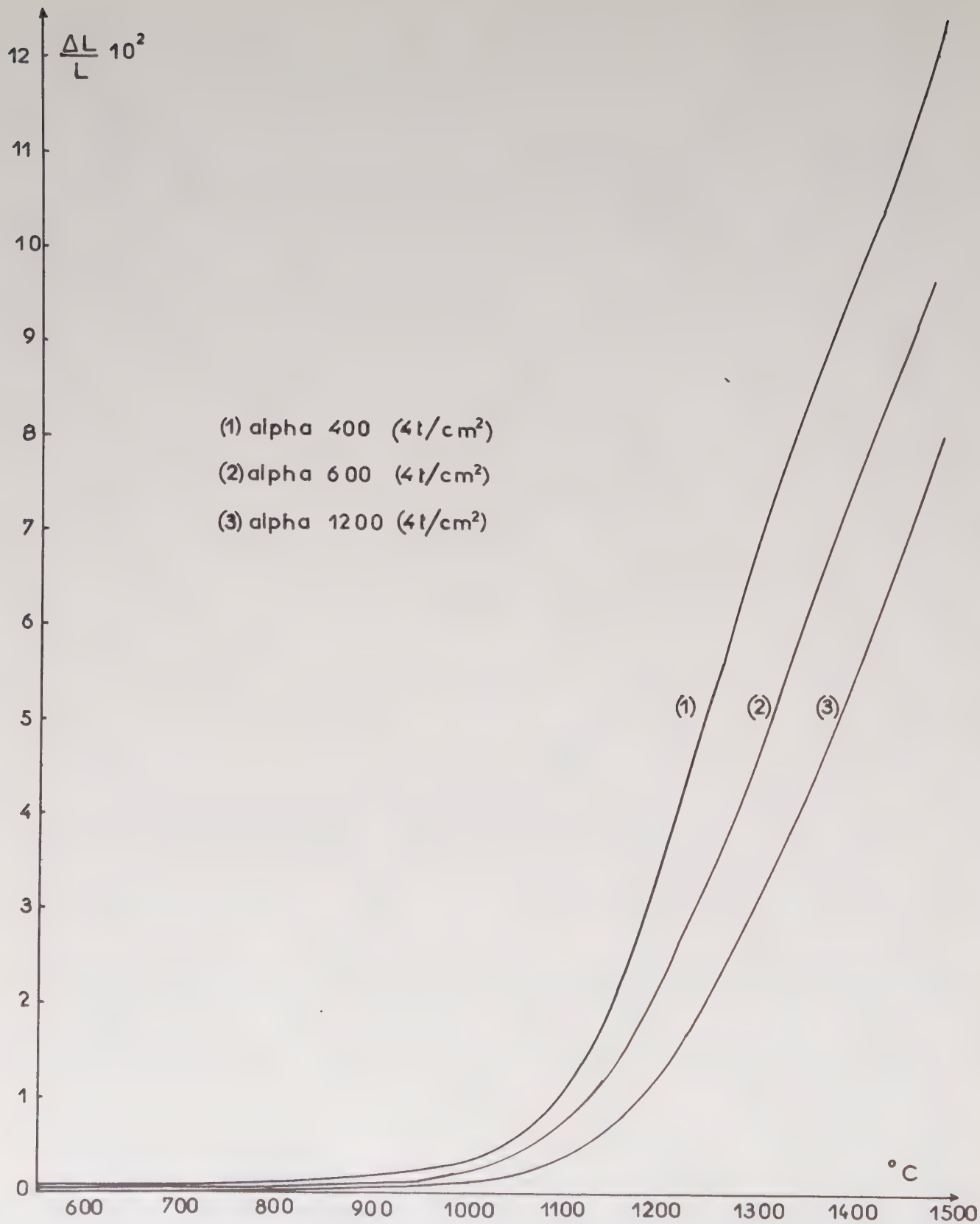


Figure 15 - Retrait linéaire des comprimés ( $4 \text{ t/cm}^2$ ) de l'alumine alpha chauffés à température linéairement croissante ( $300^{\circ} \text{C/h}$ ).

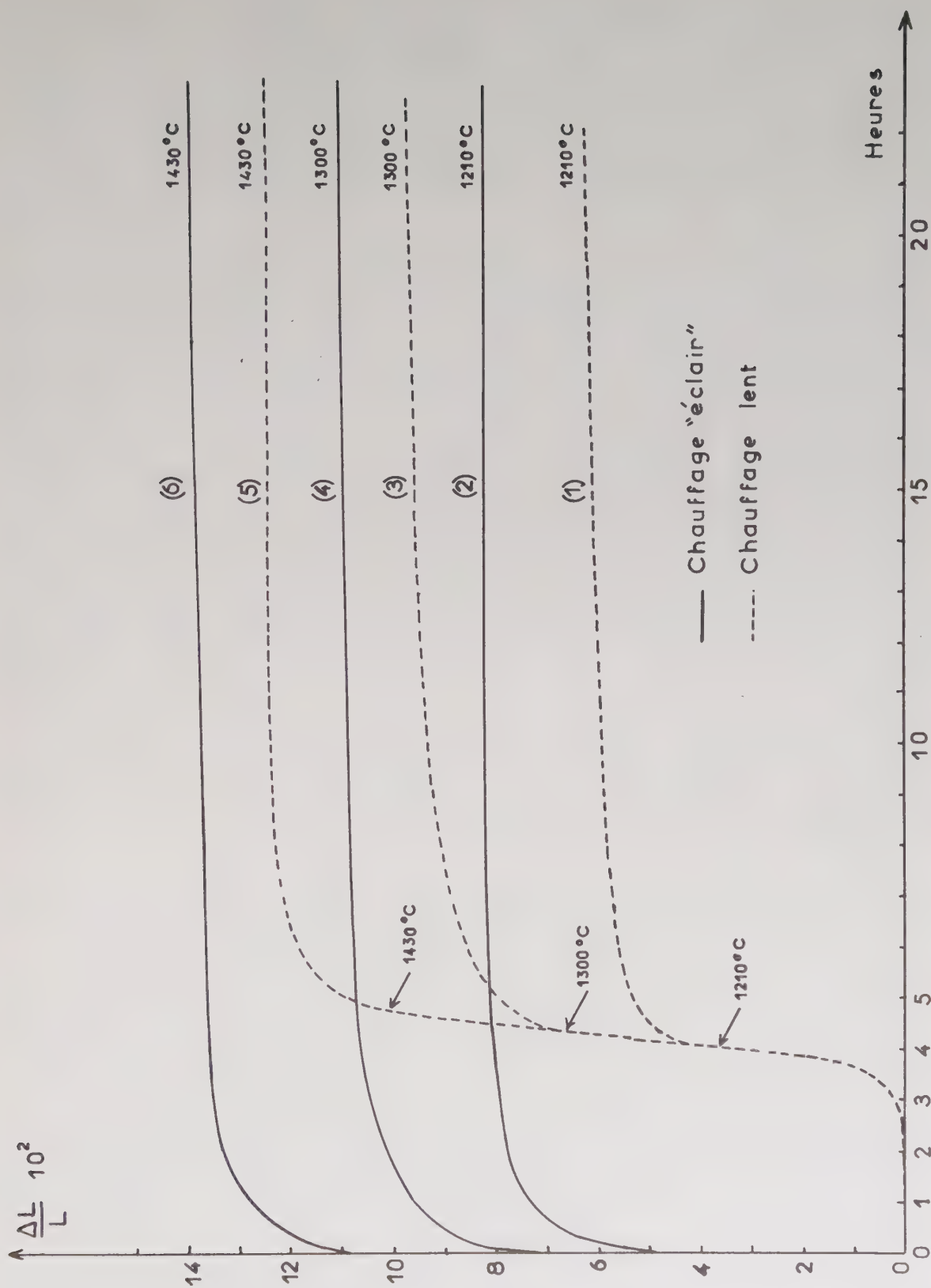


Figure 16 - Influence de la vitesse de chauffage sur le retrait des comprimés  $\alpha$ -400 (4 t/cm²).

Tableau VII

| 1                                     | 2                               | 3                                               | 4                                             | 5                                                        | 6                                                       |
|---------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| Classe des comprimés.                 | Température du palier isotherme | $\frac{\Delta L}{L} \cdot 10^2$<br>Début palier | $\frac{\Delta L}{L} \cdot 10^2$<br>fin palier | $\frac{\Delta L}{L} \cdot 10^2$ 1 500° C<br>après palier | $\frac{\Delta L}{L} \cdot 10^2$ 1 500° C<br>sans palier |
| Alpha-400<br>(4 t/cm <sup>2</sup> )   | 1 210° C                        | 3,70 %                                          | 6,30 %                                        | 9,85 %                                                   | 12,40 %                                                 |
|                                       | 1 300 -                         | 6,70 -                                          | 9,80 -                                        | 11,30 -                                                  |                                                         |
|                                       | 1 430 -                         | 10,15 -                                         | 12,60 -                                       | 12,70 -                                                  |                                                         |
| Alpha-1 200<br>(4 t/cm <sup>2</sup> ) | 1 300 -                         | 2,95 -                                          | 5,85 -                                        | 7,60 -                                                   | 7,95 -                                                  |

Les déterminations des surfaces spécifiques des comprimés ont permis de mettre en évidence une chute importante de cette surface au cours du traitement thermique. C'est ainsi que la surface spécifique d'un comprimé delta-160 (4 t/cm<sup>2</sup>) passe, après avoir été porté à 1200° C en 4 heures (300° C/h), de 109 à 3,8 m<sup>2</sup>/g. Comme la fraction de volume occupé par les pores qui était de 60,2 % garde toujours cette valeur après chauffage (60,8 %) il est possible de supposer qu'une fraction de la porosité est fermée. Une telle porosité serait due à une migration rapide des joints de grains qui n'aurait pas laissé le temps aux pores de s'éliminer par leur intermédiaire. Ce déplacement des joints doit correspondre à un grossissement des grains. Dans le cas de l'exemple précédent (comprimé delta-160 (4 t/cm<sup>2</sup>) porté à 1200° C) le diamètre moyen des grains calculé à partir de la surface spécifique (3,8 m<sup>2</sup>/g) serait de 4 000 Å.

Un tel grossissement peut être dû à la progression de l'interface entre la phase alpha et la phase delta qui, rencontrant un joint de grains, l'entraîne avec elle.

Si cet entraînement est tel que la vitesse de diffusion des lacunes le long des joints est suffisamment rapide pour permettre l'élimination des pores, la densification, donc le retrait, n'est pas gênée par le changement de phase. En revanche, si les joints de grains se déplacent trop vite pour que les pores aient le temps d'être éliminés par leur intermédiaire, des pores restent à l'intérieur des grains, loin des joints, et leur disparition c'est-à-dire la densification, est beaucoup plus difficile.

Il est ainsi possible d'interpréter le comportement des comprimés de l'alumine delta. Tant que la taille extrêmement petite des particules est conservée, les mécanismes superficiels jouent un rôle prépondérant, ce qui laisse prévoir qu'aux températures relativement peu élevées, le transport des lacunes au cours du frittage doit se faire essentiellement à la surface du pore ou le long des joints de grains. De ces deux mécanismes seule la diffusion intergranulaire peut expliquer le retrait d'un comprimé (voir chapitre I). Le retrait doit donc dépendre de la densité du réseau des joints de grains.

Lorsque les grains ont suffisamment grossi pour occlure une fraction importante de la porosité, l'élimination des pores est contrôlée par la diffusion en volume. Dans ce cas le temps mis par les lacunes pour aller de leur source (un pore) à leur réceptacle (le joint de grains le plus proche) dépend non seulement de la température, mais aussi de la distance qui sépare le pore du joint.

La quantité de matière transportée à l'intérieur d'un comprimé, et par suite son retrait, augmente avec la température. Or l'augmentation de la température provoque également un grossissement des grains donc un appauvrissement du réseau intergranulaire formé de joints de grains, de telle sorte qu'à une certaine température (1200° C pour un comprimé delta-160 (4 t/cm<sup>2</sup>) chauffé à la vitesse de 300° C/h, voir figure 13 courbe 3) la plupart des pores se trouvent isolés des joints de grains et la densification est contrôlée par la diffusion en volume des lacunes. A cette température (1200° C) les joints continuent à migrer et leur surface totale diminue alors que la vitesse de diffusion en volume des lacunes est trop lente pour promouvoir un déplacement important de matière susceptible de donner naissance à une vitesse de retrait mesurable du comprimé. Pour que cette vitesse puisse à nouveau être observée il faut que le temps mis par les lacunes pour aller du pore au joint de grains diminue, donc que la vitesse de diffusion en volume augmente plus vite que la vitesse de migration des joints. Un tel phénomène se produit lorsque la température du comprimé croît de 1 200 à 1 500° C à la vitesse de 300° C par heure (figure 11, courbe 1). Si, au contraire la température est maintenue suffisamment longtemps à 1200° C (18 heures) les joints continuent à migrer sans qu'aucun retrait ne se manifeste, et la distance entre les pores et les joints devient telle que, même chauffé à 1 500° C, le comprimé n'accuse aucun nouveau retrait, la vitesse de retrait étant infiniment lente.

Un palier isotherme effectué, non plus à 1200° C, mais à 1100° C, c'est-à-dire à une température à laquelle la recristallisation est lente, doit permettre à un plus grand nombre de germes d'alumine alpha de grossir donnant naissance à un plus grand nombre de grains qui sont donc de dimensions plus faibles. Ainsi, après un palier à 1100° C, la proportion de pores situés sur les joints de grains est plus élevée qu'après un palier à 1200° C. Ceci semble être confirmé par la détermination de la surface spécifique d'un comprimé delta-160 (4 t/cm<sup>2</sup>) qui est de 16,5 m<sup>2</sup>/g après chauffage à 1100° C (300° C/h au lieu de 3,8 m<sup>2</sup>/g après chauffage à 1200° C dans les mêmes conditions. La taille moyenne des grains est donc environ quatre fois plus petite qu'à 1200° C. Il faut également remarquer qu'à 1100° C la vitesse de migration des joints est plus lente qu'à 1200° C et ne contribue pas à éloigner les pores des joints. C'est pourquoi le retrait du comprimé qui est de 3,90 % à la fin du palier isotherme à 1100° C atteint 4,70 % lorsque le comprimé est porté à 1500° C (300° C/h).

Il se produit en somme deux phénomènes antagonistes : d'une part la migration des joints de grains qui conduit à des particules plus grosses et s'oppose à l'élimination de la porosité et d'autre part la diffusion des lacunes le long des joints de grains et aussi dans tout le volume, qui permet l'élimination de la porosité. D'une façon générale le retrait d'un comprimé est d'autant plus important que les lacunes diffusent plus facilement, donc avant que les grains ne grossissent.

La transformation delta-alpha intervenant sur la vitesse de migration des joints doit finalement contrôler le retrait des comprimés de l'alumine delta.

C'est ainsi que la diminution de pression de formation des comprimés delta-160 jusqu'à des valeurs très faibles (14 kg/cm<sup>2</sup>) les rendant comparables à des poudres et entraînant une diminution de la vitesse de recristallisation en alpha [62], laisse aux lacunes un temps plus long pour diffuser le long des joints de grains dont la surface totale a beaucoup moins tendance à diminuer. La comparaison des courbes 1 à 4 de la figure 13 montre bien que le retrait se produit pendant un temps d'autant plus long que la pression de formation des comprimés est plus faible.

C'est ainsi également que peut intervenir le temps mis pour atteindre une température. Un chauffage "éclair" porte le comprimé à une température élevée suffisamment vite pour permettre une diffusion lacunaire rapide sans que la transformation delta-alpha n'ait eu le temps d'intervenir et d'accélérer le grossissement des grains. Ceci est observé lorsque, par exemple, un comprimé delta-160 (4 t/cm<sup>2</sup>) est introduit de manière "éclair" dans le four à 1320° C. Les mesures des surfaces spécifiques et les micrographies électroniques ont permis de constater qu'il est possible de maintenir pendant une durée non négligeable la taille des particules à une valeur voisine de celle qu'elles avaient initialement.

Ces mesures ont été faites notamment sur des comprimés delta-160 (4 t/cm<sup>2</sup>) maintenus respectivement à 1320° C 10, 20, 90 secondes et 23 heures (tableau VIII).

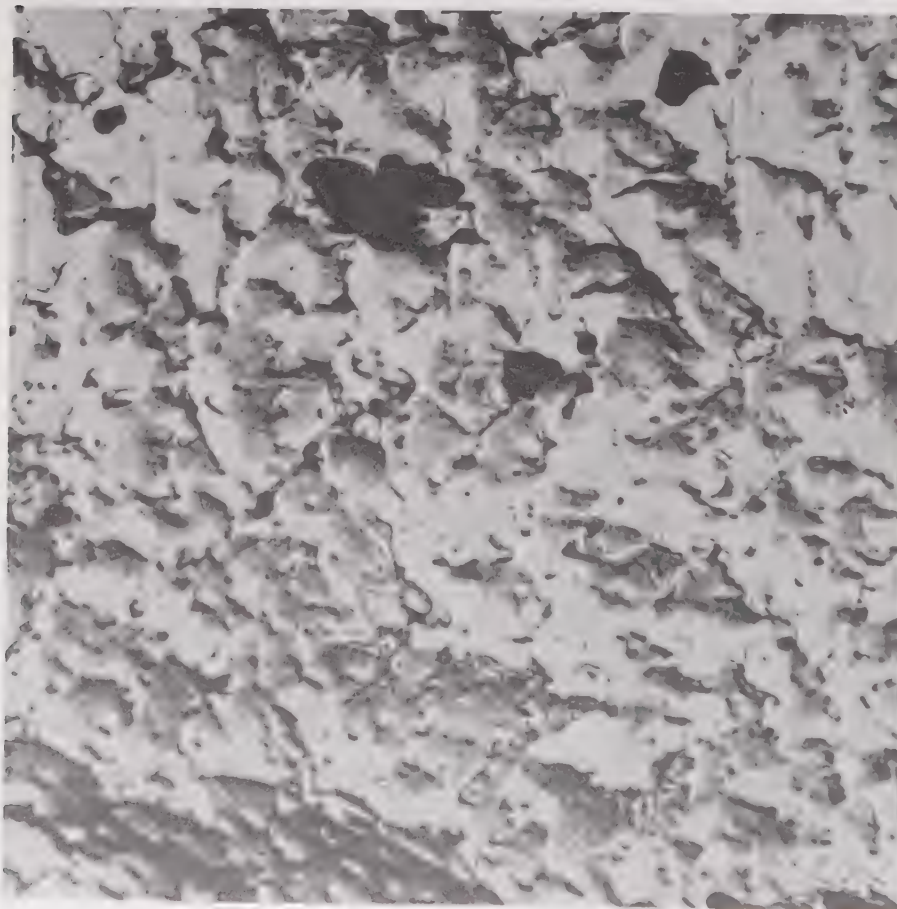
Tableau VIII

| Durée du maintien du comprimé à 1320° C | Surface spécifique.   | $\frac{\Delta L}{L} \cdot 10^2$ |
|-----------------------------------------|-----------------------|---------------------------------|
| 0 seconde                               | 109 m <sup>2</sup> /g | 0 %                             |
| 10 secondes                             | 73                    | 3,4                             |
| 20 secondes                             | 59                    | 5,9                             |
| 90 secondes                             | 9                     | 12,0                            |
| 23 heures                               | 6                     | 12,5                            |

L'examen de ce tableau montre qu'en 20 secondes un retrait de 6 % a déjà pu se produire sans que la surface n'ait subi une diminution importante. Près de la moitié du retrait final observé a déjà eu lieu alors que le grossissement des grains est inférieur à deux.

Les micrographies électroniques des comprimés maintenus 20 et 90 secondes sont reproduites sur la figure 17. Elles confirment les résultats précédents.

Après 20 secondes de chauffage à 1320° C le taux de transformation delta-alpha est très faible, alors qu'après 90 secondes il est d'environ 80 % [62]. Le chauffage éclair a donc permis de porter l'échantillon à une température élevée (1320° C), à laquelle la diffusion lacunaire est certainement



Cliché n° 1  
Comprimé d'alumine delta-160 ( $4 \text{ t/cm}^2$ ) maintenu 20 secondes à  
 $1320^\circ\text{C}$   
Grossissement 20 000



Cliché n° 2  
Comprimé d'alumine delta-160 ( $4 \text{ t/cm}^2$ ) maintenu 90 secondes à  
 $1320^\circ\text{C}$ .  
Grossissement 20 000

Figure 17 - Micrographies électroniques de fractures de comprimés delta-160 ( $4 \text{ t/cm}^2$ ), chauffés à  $1320^\circ\text{C}$ .

importante, avant que la recristallisation n'éloigne trop rapidement les joints de grains des pores. En effet, l'examen de la figure 17 permet de constater qu'après 20 secondes à 1320° C, les grains n'ont pratiquement pas grossi, alors qu'après 90 secondes de nombreux pores se trouvent isolés des joints de grains qui ont migré.

Lorsqu'un comprimé d'alumine alpha est chauffé, aucune transformation cristalline n'est possible et la migration des joints de grains est due uniquement à des forces capillaires associées à la courbure des surfaces des joints (voir chapitre I).

Les déterminations des surfaces spécifiques de comprimés alpha-400 (4 t/cm<sup>2</sup>), par exemple, chauffés à 1200° C ont montré que le grossissement des grains était plus faible que pour les comprimés de l'alumine delta. Après deux heures de chauffage à cette température les grains initiaux de comprimés alpha-400 (4 t/cm<sup>2</sup>) ont grossi dix fois. Ceci confirme donc l'hypothèse de l'accélération de la vitesse de migration des joints due à la transformation cristalline delta-alpha. Dans les comprimés de l'alumine alpha la migration des joints se faisant plus lentement permet une meilleure élimination de la porosité laissant beaucoup moins de pores occlus à l'intérieur des grains. Le retrait peut donc se produire pendant des temps plus longs que pour les comprimés de l'alumine delta (figure 15). Mais le déplacement des joints de grains est d'autant plus rapide que les particules initiales sont plus petites (la courbure des joints est alors plus forte). C'est ainsi que l'influence de la vitesse de mise en température n'est observée que sur les comprimés de l'alumine alpha confectionnés à partir des particules les plus petites (400 Å) (voir tableau VII et figure 16). Un chauffage "éclair" à des températures comprises entre 1210 et 1430° C conduit alors à des retraits après 23 heures de chauffage supérieurs de 1 à 2 % à ceux obtenus lorsque les comprimés sont portés aux mêmes températures à la vitesse de 300° C par heure (figure 16). Pour l'alumine delta, un chauffage "éclair" à 1200° C conduit à un retrait limite (10 %) double de celui obtenu (5,1 %) après un chauffage lent (figure 12). L'influence de la vitesse de mise en température est donc beaucoup moins sensible pour les comprimés de l'alumine alpha que pour ceux de l'alumine delta.



## CHAPITRE V

# CINÉTIQUE DU RETRAIT LINÉAIRE DES COMPRIMÉS D'ALUMINE LORS DU FRITTAGE "ECLAIR"

Les réactions à l'état solide sont généralement suffisamment lentes pour que leur étude dans des conditions isothermes, même à des températures élevées, puisse se faire sans recourir à des vitesses de mise en température particulièrement rapides. Cependant les comprimés que nous avons étudiés ont révélé une très grande aptitude à se rétracter. Leur retrait peut avoir une vitesse importante dès qu'une température supérieure à  $1000^{\circ}\text{C}$  est atteinte. Une étude cinétique isotherme à des températures plus élevées nécessite donc une élévation extrêmement rapide de la température. De plus, les variations, même relativement faibles, de la vitesse de mise en température se répercutent très nettement sur l'évolution du retrait des comprimés. Ceci est illustré par la figure 18 qui représente la cinétique du retrait linéaire lorsque la température finale ( $1300^{\circ}\text{C}$ ) d'un comprimé delta-160 ( $4\text{ t/cm}^2$ ) est atteinte en 40 secondes (courbe 1) et en 6 minutes (courbe 2). Le retrait final après 24 heures de traitement thermique à  $1300^{\circ}\text{C}$  est de 12,3 % pour le comprimé chauffé en 40 secondes et de 11,7 % pour le comprimé chauffé en 6 minutes. Il importe de souligner que 96 % du retrait limite sont atteints en 40 secondes lors du chauffage rapide.

Pour permettre aux comprimés d'atteindre plus rapidement la température finale, le four est préchauffé à une température légèrement supérieure ( $10$  à  $20^{\circ}\text{C}$ ) à la température désirée. L'introduction dans le four du comprimé et de son support ramène la température à la valeur initialement choisie. Une dizaine de secondes suffisent alors au comprimé pour atteindre la température finale. Rappelons que l'origine des temps est prise au moment où le comprimé quitte la première portion du four où il est préchauffé à  $800^{\circ}\text{C}$  pendant une minute. Le mode opératoire ainsi que l'établissement des courbes cinétiques à partir des clichés photographiques du comprimé ont été donnés dans le chapitre II.

## 1. RESULTATS EXPERIMENTAUX

### 1, 1. Alumine delta comprimée sous $4\text{ t/cm}^2$ .

Sur la figure 19 sont reproduites les courbes cinétiques de retrait linéaire des comprimés delta-160 ( $4\text{ t/cm}^2$ ). Les températures du traitement thermique sont de  $1200^{\circ}\text{C}$ ,  $1300^{\circ}\text{C}$ ,  $1400^{\circ}\text{C}$ ,  $1500^{\circ}\text{C}$  et  $1600^{\circ}\text{C}$ . Pour les mêmes comprimés la figure 20 représente les courbes du retrait linéaire avec le temps exprimé non plus en secondes mais en heures. L'examen de la figure 19 montre que la vitesse de retrait peut être supérieure à celle de la mise en température du comprimé. C'est ainsi que pour l'isotherme à  $1600^{\circ}\text{C}$ , une grande fraction du retrait final (80 %) est obtenue avant que le comprimé ait atteint la température du four. Il en résulte qu'au-delà d'une certaine température, qui est d'autant plus élevée que la taille des particules est plus grande, la portion initiale des courbes cinétiques n'est pas réalisée dans des conditions isothermes.

Les figures 21 et 22 sont relatives respectivement aux comprimés delta-600 ( $4\text{ t/cm}^2$ ) et delta-1200 ( $4\text{ t/cm}^2$ ). Les mêmes déterminations ont été effectuées avec les comprimés delta-300 ( $4\text{ t/cm}^2$ ).

Toutes ces courbes sont caractérisées par un brusque changement dans la vitesse du retrait. Après une période d'induction d'autant plus courte que la température est plus élevée (1 heure à  $1000^{\circ}\text{C}$ , 40 secondes à  $1200^{\circ}\text{C}$  et moins de 10 secondes aux températures supérieures dans le cas des comprimés delta-160 ( $4\text{ t/cm}^2$ )), le retrait augmente linéairement avec le temps (vitesse constante) pour s'atténuer assez brutalement, la vitesse de retrait devenant décroissante.

Le tableau IX résume les résultats cinétiques pour les quatre classes de comprimés. Dans la deuxième colonne figure la température du traitement thermique, le retrait limite observé au terme de 23 heures de chauffage est indiqué dans la colonne 3. La constante de vitesse déterminée à partir

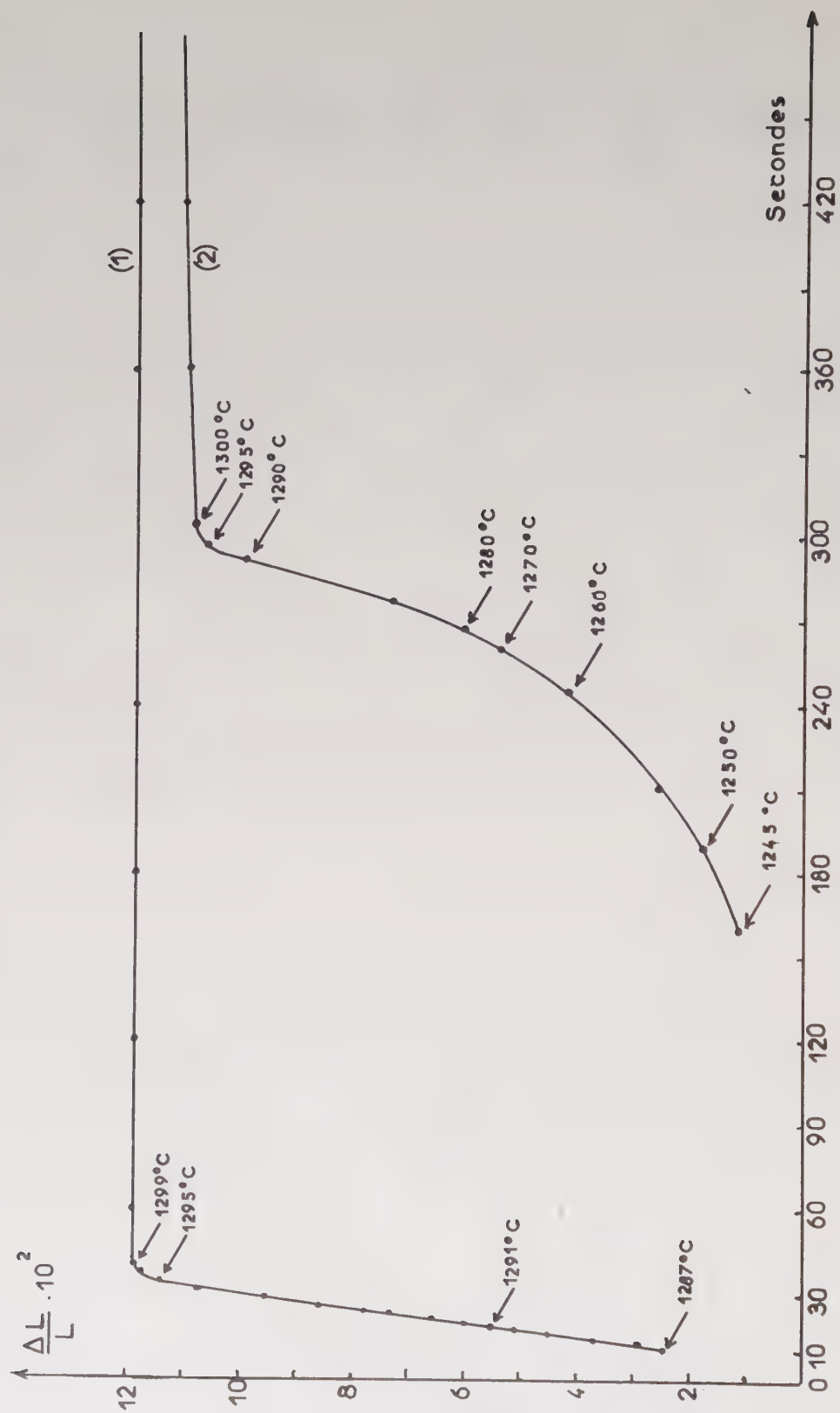


Figure 18 - Influence de la vitesse de chauffage sur le retrait linéaire de comprimés delta-160 (4 t/cm²).

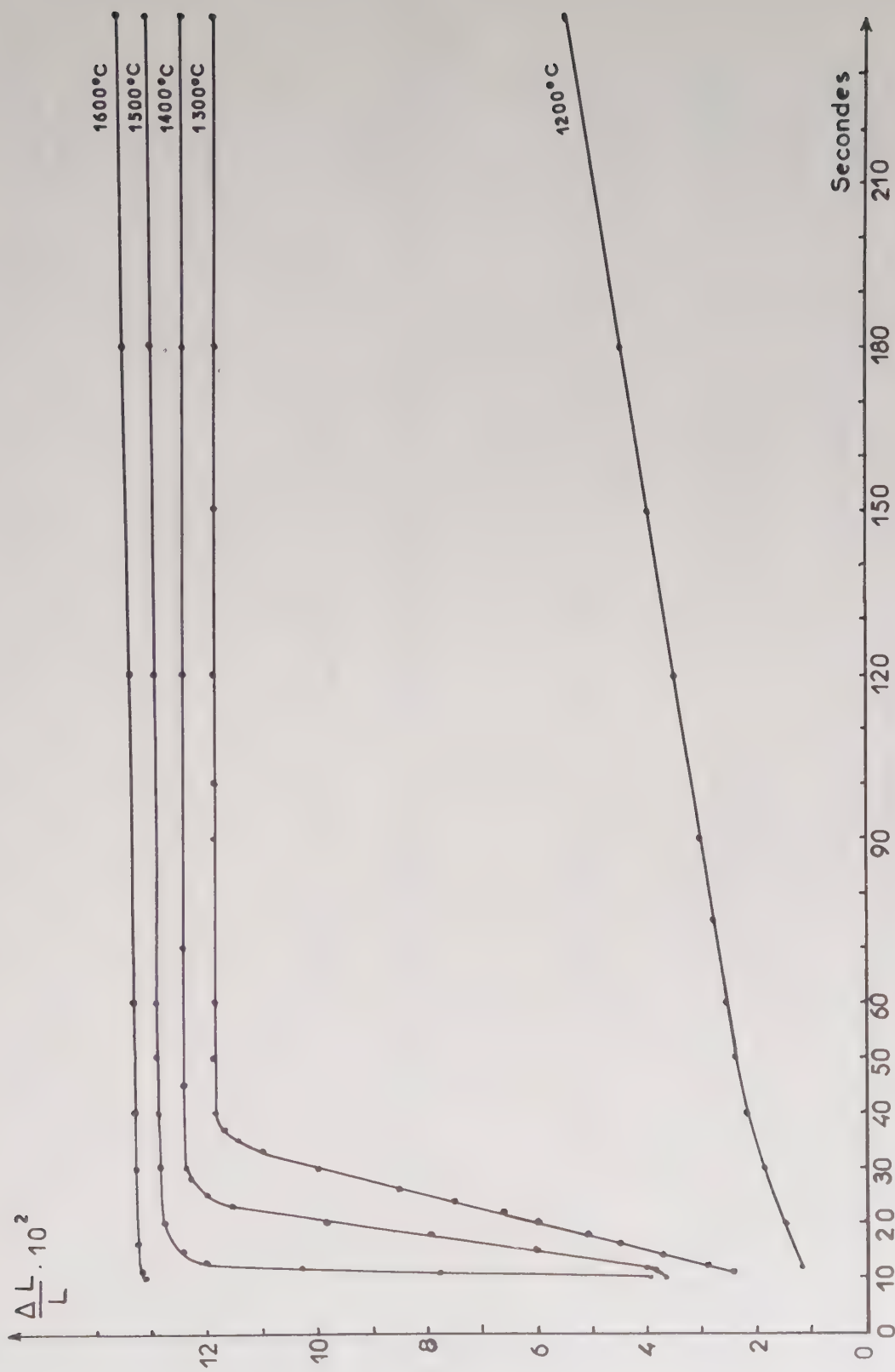


Figure 19 - Variation avec le temps (en secondes) du retrait linéaire des comprimés delta-160 (4 t/cm²).

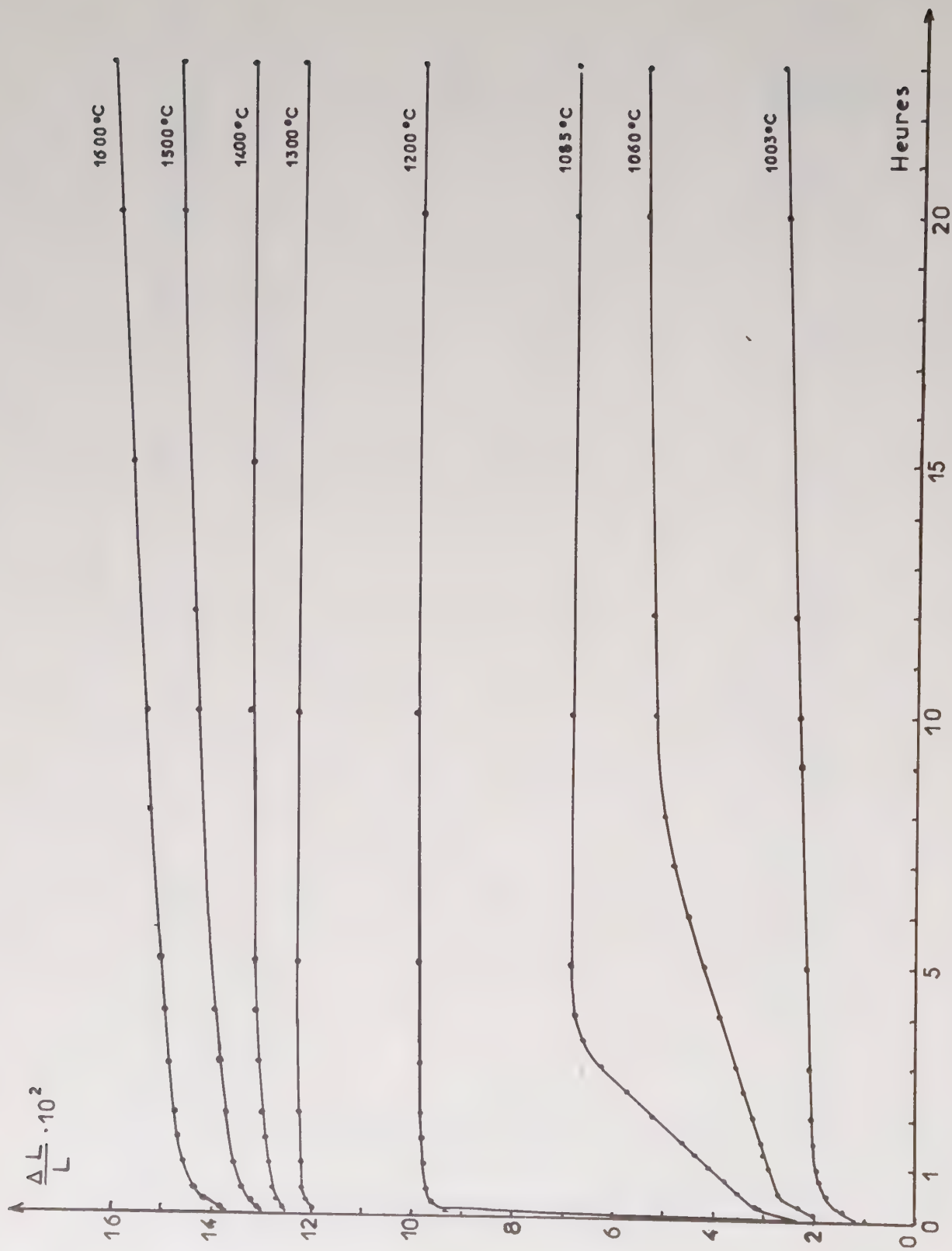


Figure 20 - Variation avec le temps (en heures) du retrait linéaire de comprimés delta-160 ( $4 \text{ t/cm}^2$ ).

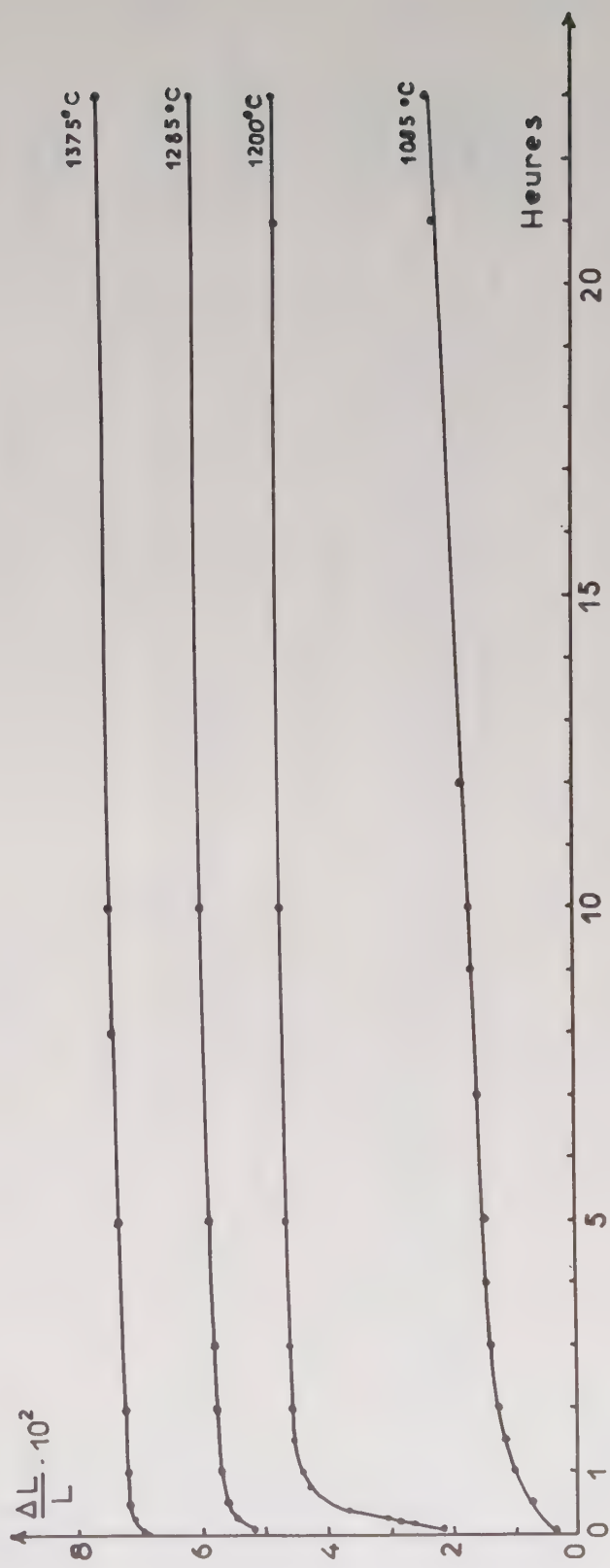
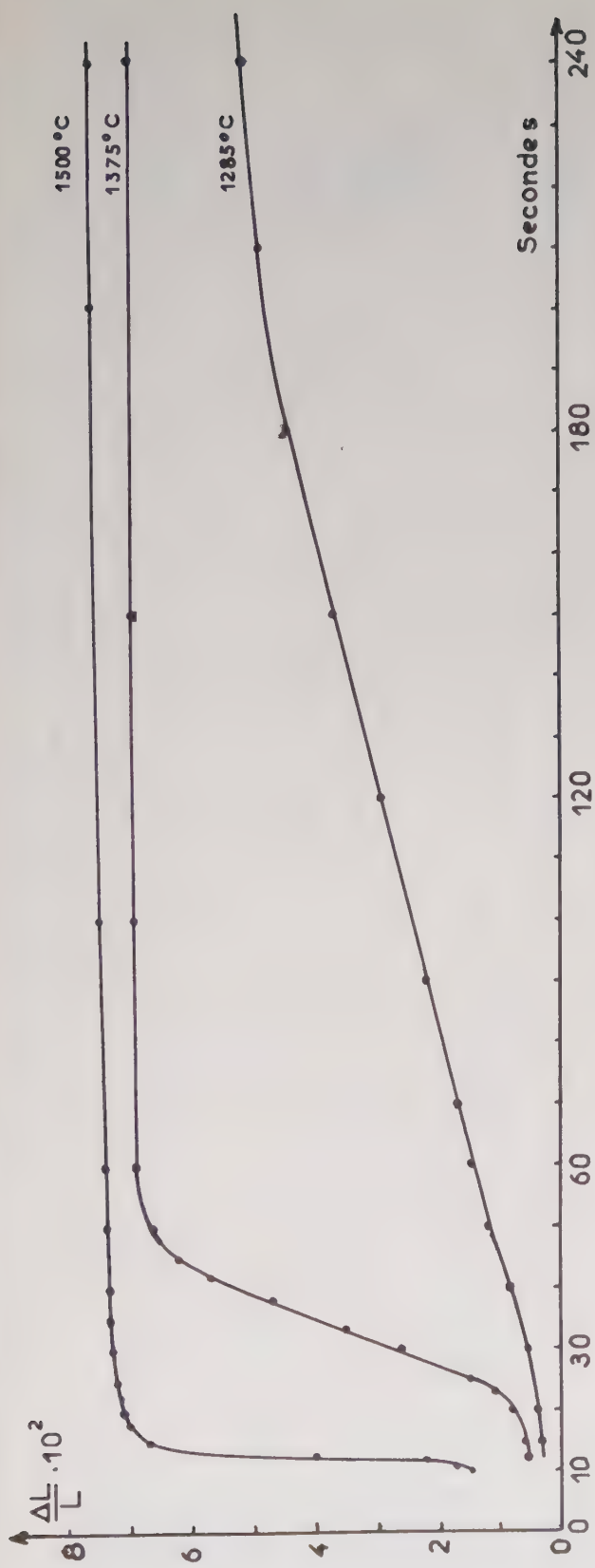


Figure 21 - Variation avec le temps du retrait linéaire de comprimés delta-600 (4 t/cm²).

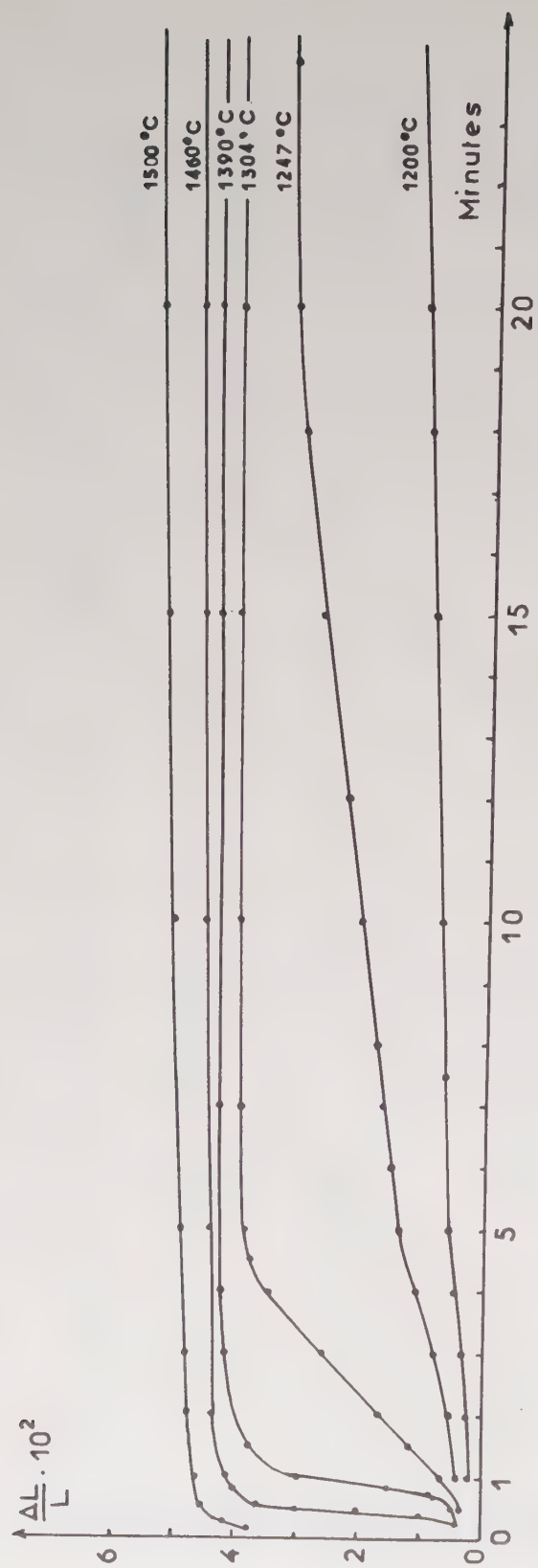


Figure 22 - Variation avec le temps du retrait linéaire de comprimés delta-1200 (4 t/cm<sup>2</sup>).

de la portion sensiblement linéaire des courbes est portée dans la colonne 4. Enfin la dernière colonne indique la densité relative du comprimé au terme du chauffage. Elle représente le rapport de la densité apparente du comprimé, déterminée d'après ses dimensions et de la densité absolue du corindon.

Si le logarithme de la constante de vitesse est porté en fonction du logarithme du diamètre des particules pour une température donnée (1200 ou 1300° C par exemple) la droite obtenue présente une pente voisine de 2. Ainsi la vitesse du retrait, tout au moins dans la portion des courbes où elle reste constante, est inversement proportionnelle au carré du diamètre initial des particules, donc inversement proportionnelle à la surface de celles-ci. Ceci confirme le rôle des phénomènes superficiels dans l'évolution du retrait des comprimés.

Tableau IX

| Classe des comprimés.                 | Température | $\frac{\Delta L}{L} \cdot 10^2$ | Constante de vitesse k  | Densité relative |
|---------------------------------------|-------------|---------------------------------|-------------------------|------------------|
| Delta-160<br>(4 t/cm <sup>2</sup> )   | 1 060° C    | 5,50 %                          | 0,0056 mm <sup>-1</sup> | 0,397            |
|                                       | 1 085 -     | 6,90 -                          | 0,0184 -                | 0,416            |
|                                       | 1 200 -     | 10,00 -                         | 1,0 -                   | 0,464            |
|                                       | 1 300 -     | 12,40 -                         | 24,0 -                  | 0,508            |
|                                       | 1 400 -     | 13,40 -                         | -                       | 0,528            |
|                                       | 1 500 -     | 14,80 -                         | -                       | 0,555            |
|                                       | 1 600 -     | 16,20 -                         | -                       | 0,581            |
| Delta-300<br>(4 t/cm <sup>2</sup> )   | 1 000 -     | 5,20 -                          | 0,0076 -                | 0,491            |
|                                       | 1 154 -     | 6,50 -                          | 0,084 -                 | 0,515            |
|                                       | 1 197 -     | 7,40 -                          | 0,325 -                 | 0,530            |
|                                       | 1 257 -     | 9,20 -                          | 2,20 -                  | 0,563            |
|                                       | 1 300 -     | 10,40 -                         | 9,09 -                  | 0,587            |
|                                       | 1 360 -     | 11,90 -                         | 30,00 -                 | 0,623            |
|                                       | 1 490 -     | 15,10 -                         | -                       | 0,701            |
| Delta-600<br>(4 t/cm <sup>2</sup> )   | 1 085 -     | 2,30 -                          | 0,0008 -                | 0,500            |
|                                       | 1 200 -     | 4,80 -                          | 0,072 -                 | 0,541            |
|                                       | 1 285 -     | 6,10 -                          | 1,45 -                  | 0,564            |
|                                       | 1 375 -     | 7,60 -                          | 15,60 -                 | 0,598            |
|                                       | 1 500 -     | 9,90 -                          | -                       | 0,648            |
| Delta-1 200<br>(4 t/cm <sup>2</sup> ) | 1 097 -     | 0,50 -                          | -                       | 0,505            |
|                                       | 1 200 -     | 3,00 -                          | 0,028 -                 | 0,546            |
|                                       | 1 247 -     | 3,80 -                          | 0,133 -                 | 0,563            |
|                                       | 1 304 -     | 4,40 -                          | 0,98 -                  | 0,575            |
|                                       | 1 390 -     | 7,10 -                          | 8,9 -                   | 0,631            |
|                                       | 1 460 -     | 8,10 -                          | -                       | 0,651            |
|                                       | 1 500 -     | 9,10 -                          | -                       | 0,678            |

Par ailleurs le retrait limite pour une température donnée est d'autant plus faible que la taille des particules est plus forte. En revanche la densité relative du comprimé fritté est généralement plus élevée lorsque le diamètre des particules est plus grand. Ceci s'explique par le fait qu'initialement les densités apparentes des comprimés sont plus élevées pour ceux confectionnés à partir des grosses particules que pour ceux confectionnés à partir des petites (voir chapitre III§2,2).

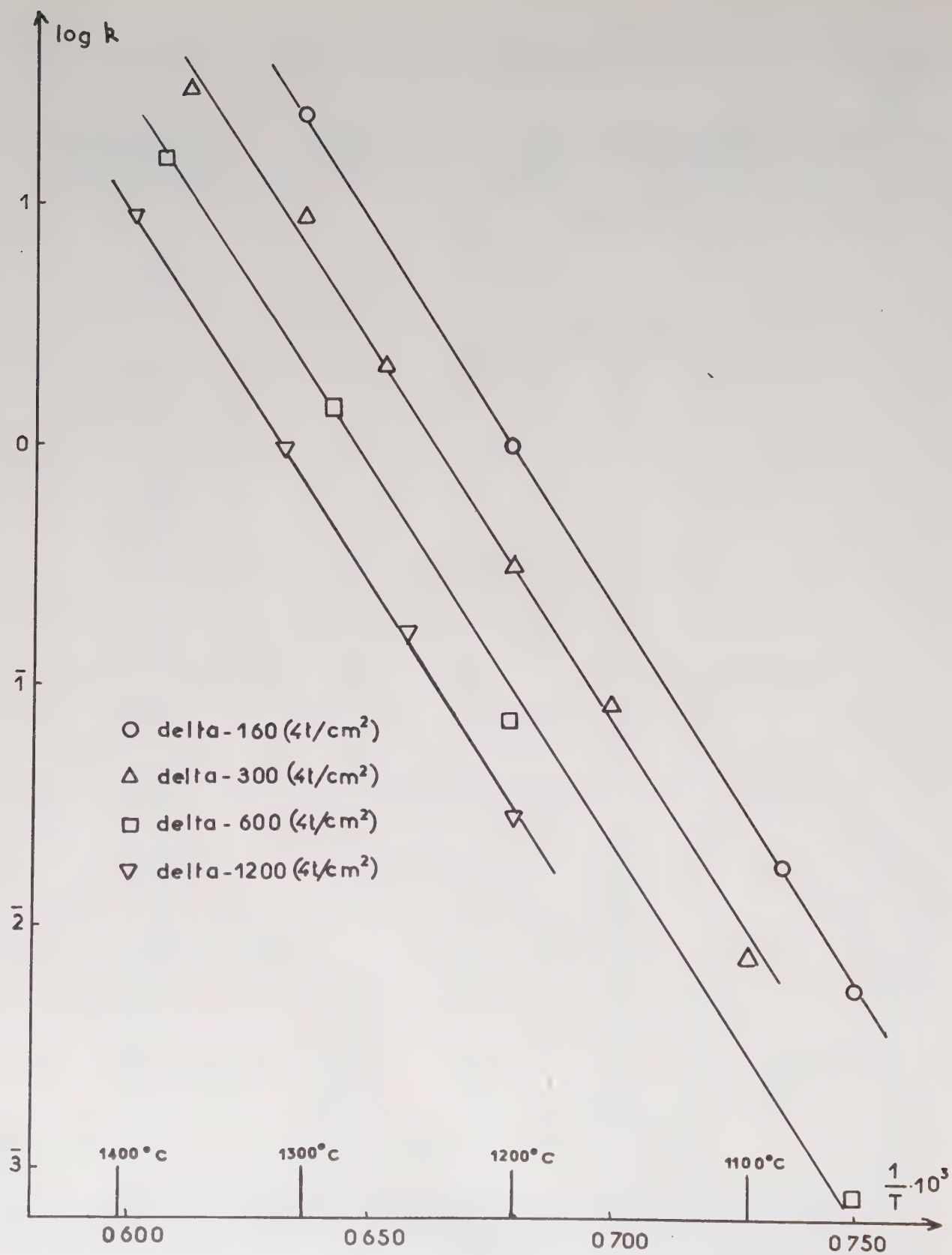


Figure 23 - Transformées d'Arrhénius relatives aux comprimés (4 t/cm²) de l'alumine delta.

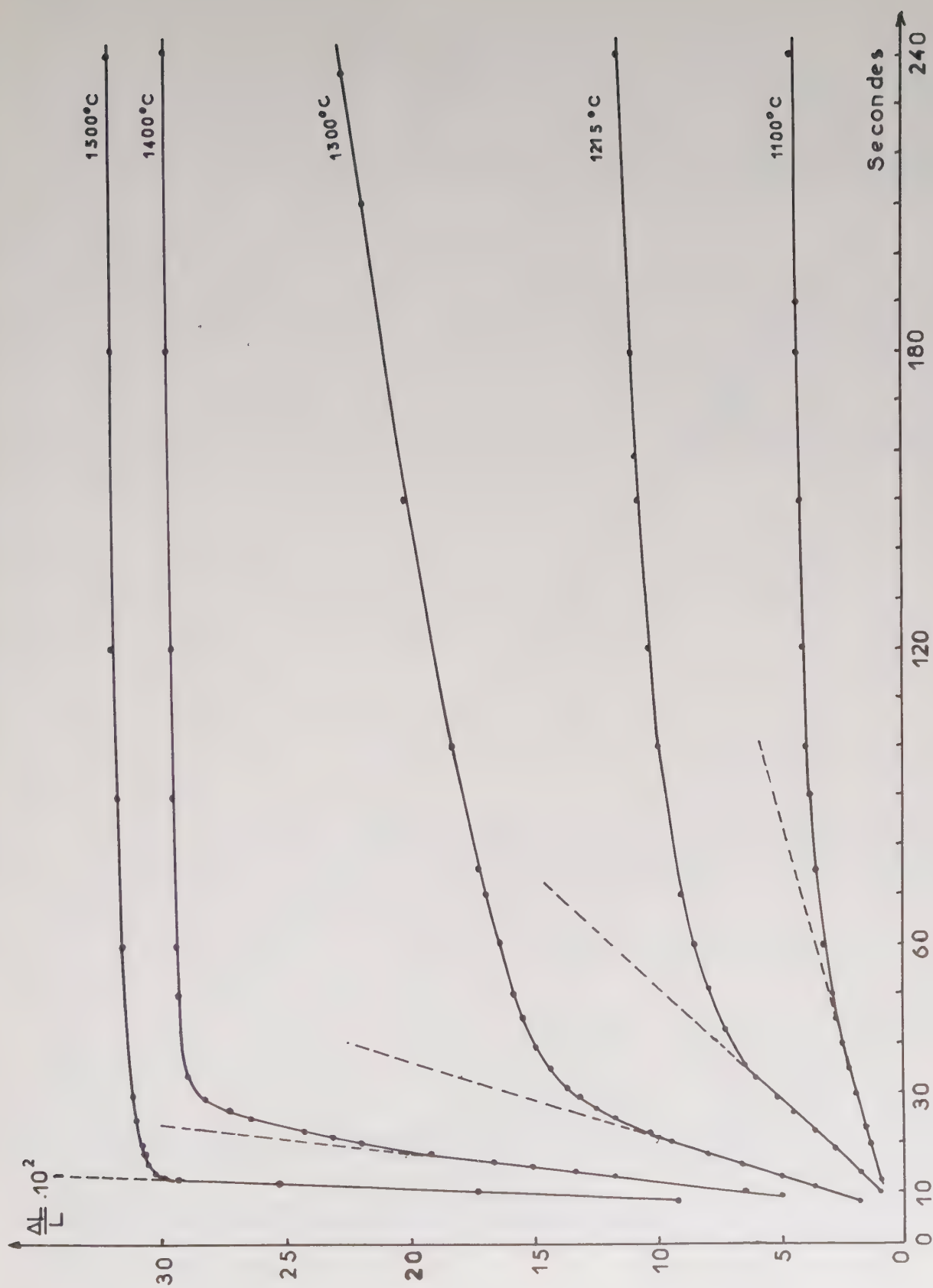


Figure 24 - Variation avec le temps du retrait linéaire des comprimés delta-160 (14 kg/cm²).

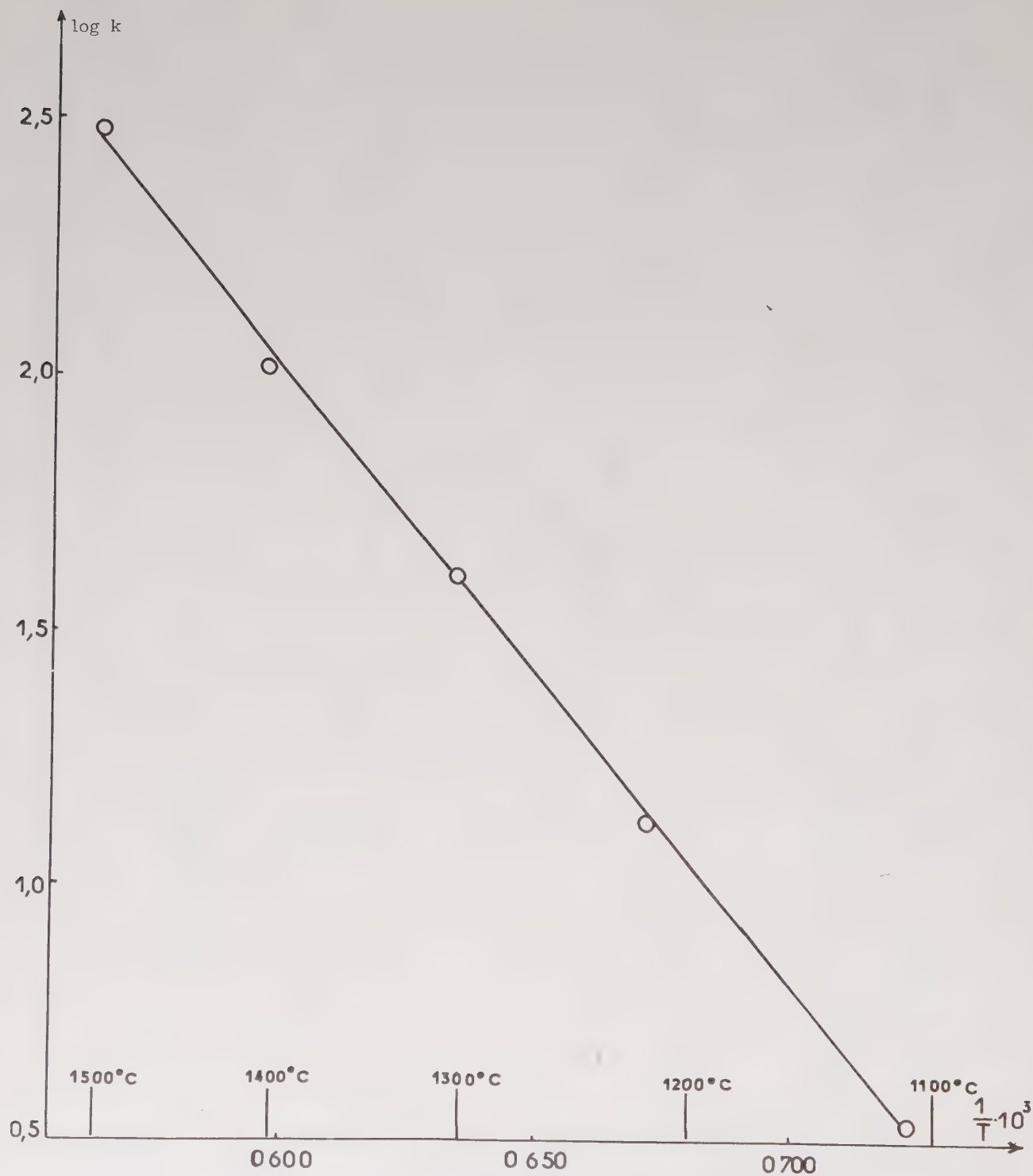


Figure 25 - Transformées d'Arrhénius relatives aux comprimés (14 kg/cm<sup>2</sup>) de l'alumine delta.

Comme le retrait limite et la densité relative dépendent des phénomènes qui se manifestent durant la totalité du traitement thermique (23 heures), une relation comparable à celle liant la vitesse du retrait à la surface initiale des particules, risque de ne pas pouvoir être mise en évidence.

Le retrait limite pour une classe de particules croît avec la température du traitement thermique. Ce fait tend bien à montrer que le frittage global ne peut être que la résultante de plusieurs mécanismes. Si, en effet, un seul mécanisme contrôlait le frittage, la température ne devrait intervenir que sur la vitesse du retrait et non sur sa valeur finale.

A partir des valeurs de la constante de vitesse  $k$  du tableau IX, il est possible de calculer l'énergie apparente d'activation pour toutes les classes de comprimés. Les droites d'Arrhénius de la figure 23 sont toutes sensiblement parallèles et correspondent à une énergie d'activation de 145 kcal/mole.

### 1,2. Alumine delta comprimée sous 14 kg/cm<sup>2</sup>.

Des mesures cinétiques analogues ont été effectuées pour des comprimés obtenus avec les particules de l'alumine delta de 160 Å de diamètre soumises à une pression de 14 kg/cm<sup>2</sup> au lieu de 4 t/cm<sup>2</sup> comme précédemment. Les courbes obtenues, à différentes températures sont montrées sur la figure 24. La vitesse initiale du frittage, indiquée par la pente à l'origine, conduit à une énergie d'activation de 55 kcal/mole, comme le montre la transformée d'Arrhénius de la figure 25.

Cette valeur doit donc traduire un autre mécanisme que celui impliqué dans le frittage des comprimés d'alumine confectionnés sous 4 t/cm<sup>2</sup>. Le retrait limite et la densité apparente des comprimés delta-160 (14 kg/cm<sup>2</sup>) après 23 heures de chauffage sont donnés dans le tableau X où figurent également les valeurs des constantes de vitesse  $k$  obtenues à partir de la pente à l'origine des courbes cinétiques.

Tableau X

| Température | $\frac{\Delta L}{L} \cdot 10^2$ | $k$                   | Densité apparente |
|-------------|---------------------------------|-----------------------|-------------------|
| 1 110° C    | 13,10 %                         | 3,36 mn <sup>-1</sup> | 0,50              |
| 1 215 -     | 24,0 -                          | 13,30 -               | 0,79              |
| 1 300 -     | 30,7 -                          | 40,0 -                | 1,09              |
| 1 400 -     | 33,4 -                          | 103,0 -               | 1,25              |
| 1 500 -     | 35,4 -                          | 300,0 -               | 1,40              |

### 1,3. Alumine alpha.

Le frittage éclair, dans les mêmes conditions que précédemment, de comprimés alpha-400 (4 t/cm<sup>2</sup>), alpha-600 (4 t/cm<sup>2</sup>) et alpha-1200 (4 t/cm<sup>2</sup>) a conduit à des courbes cinétiques du retrait linéaires représentées sur les figures 26 et 27 relatives aux particules de 600 Å. Deux échelles de temps sont données afin de mettre en évidence le début de la transformation. L'allure générale des courbes pour les deux autres tailles de particules est identique.

La différence essentielle entre ces courbes et celles relatives à l'alumine delta réside dans le fait que pour l'alumine alpha la décroissance de la vitesse de retrait est beaucoup plus progressive avec le temps que pour l'alumine delta.

Le tableau XI fournit pour les classes de comprimés de l'alumine alpha le retrait linéaire limite aux différentes températures ainsi que la vitesse initiale du retrait montrée notamment sur la figure 26. La densité relative finale est donnée dans la dernière colonne de ce tableau.

Comme pour l'alumine delta, la vitesse initiale pour une température donnée croît sensiblement en raison inverse de la surface spécifique initiale des particules. Il peut donc être conclu de nouveau que les phénomènes de nature superficielle interviennent dans le mécanisme du frittage tout au moins à son début. Cependant le retrait limite s'observe après une durée du traitement thermique bien plus grande que pour l'alumine delta, ce qui ne peut être dû qu'à l'absence de transformation cristalline dans les comprimés de l'alumine alpha. C'est ainsi, par exemple, qu'un comprimé delta-300 (4 t/cm<sup>2</sup>) subit 98 % du retrait limite en deux minutes environ à 1300° C. A la même température le temps nécessaire pour qu'un comprimé alpha-400 (4 t/cm<sup>2</sup>) subisse le même taux du retrait limite est de 10 heures environ.

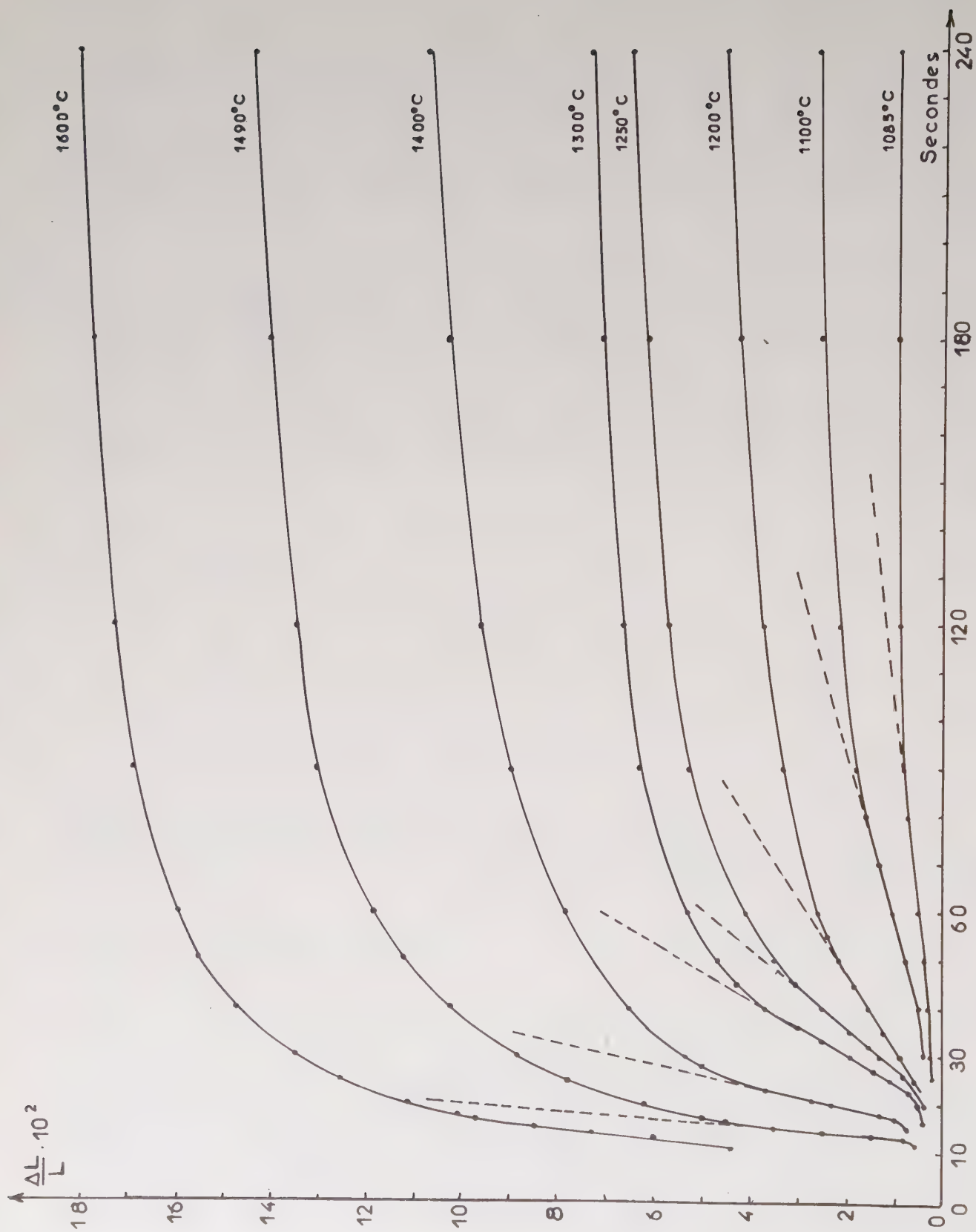


Figure 26 - Variation avec le temps (en secondes) du retrait linéaire des comprimés alpha-600 (4 t/cm<sup>2</sup>).

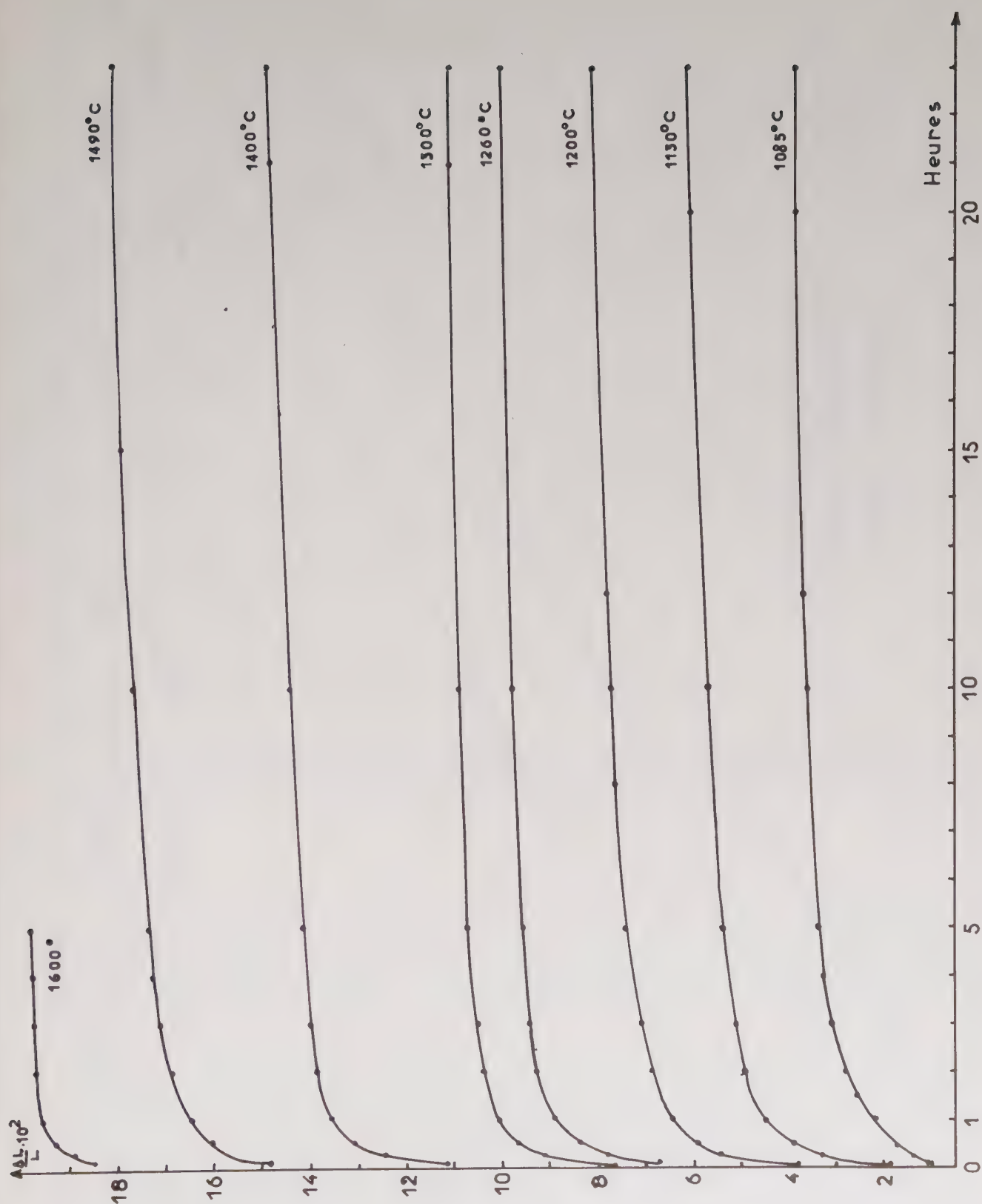


Figure 27 - Variation avec le temps (en heures) du retrait linéaire des comprimés alpha-600 (4 t/cm²).

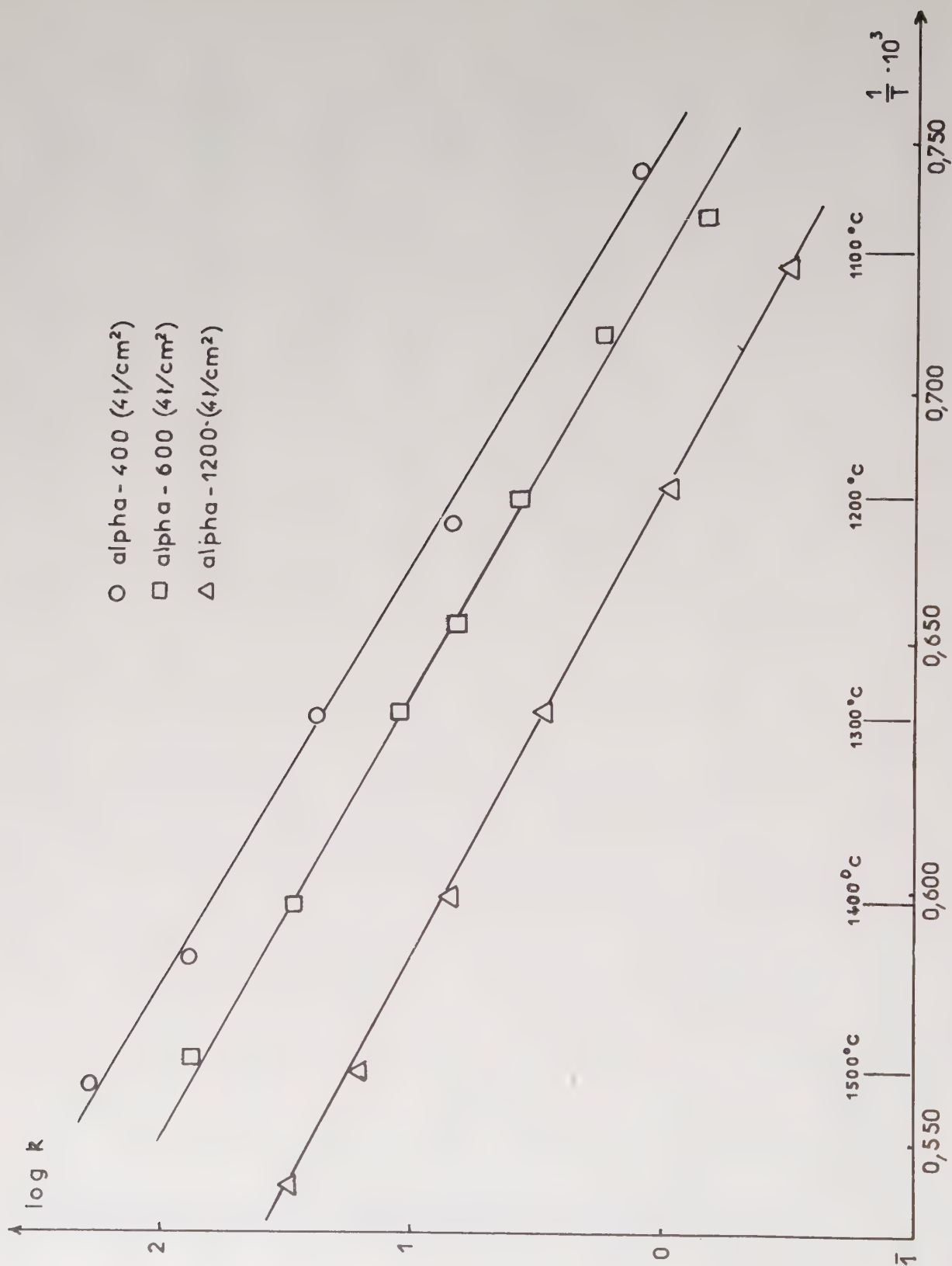


Figure 28 - Transformées d'Arrhénius relatives aux comprimés (4 t/cm²) de l'alumine alpha.

Tableau XI

| Classe des comprimés.                 | Température | $\frac{\Delta L}{L} \cdot 10^2$ | Constante de vitesse k. | Densité relative. |
|---------------------------------------|-------------|---------------------------------|-------------------------|-------------------|
| Alpha-400<br>(4 t/cm <sup>2</sup> )   | 1 070° C    | 4,8 ‰                           | 1,22 mn <sup>-1</sup>   | 0,459             |
|                                       | 1 210 -     | 8,3 -                           | 6,70 -                  | 0,512             |
|                                       | 1 300 -     | 11,2 -                          | 24,8 -                  | 0,569             |
|                                       | 1 430 -     | 14,0 -                          | 73,8 -                  | 0,623             |
|                                       | 1 510 -     | 18,0 -                          | 189,0 -                 | 0,721             |
|                                       | 1 545 -     | 19,6 -                          | -                       | 0,764             |
| Alpha-600<br>(4 t/cm <sup>2</sup> )   | 1 085 -     | 3,8 -                           | 0,66 -                  | 0,500             |
|                                       | 1 130 -     | 6,1 -                           | 1,8 -                   | 0,523             |
|                                       | 1 200 -     | 8,1 -                           | 3,8 -                   | 0,556             |
|                                       | 1 260 -     | 10,0 -                          | 7,35 -                  | 0,569             |
|                                       | 1 300 -     | 11,1 -                          | 10,7 -                  | 0,615             |
|                                       | 1 400 -     | 14,9 -                          | 28,4 -                  | 0,700             |
|                                       | 1 490 -     | 18,1 -                          | 75,6 -                  | 0,785             |
|                                       | 1 600 -     | (19,8) <sup>1</sup>             | -                       | -                 |
| Alpha-1 200<br>(4 t/cm <sup>2</sup> ) | 1 105 -     | 1,5 -                           | 0,70 -                  | 0,487             |
|                                       | 1 195 -     | 3,6 -                           | 0,96 -                  | 0,519             |
|                                       | 1 300 -     | 6,1 -                           | 3,00 -                  | 0,563             |
|                                       | 1 397 -     | 9,1 -                           | 6,91 -                  | 0,619             |
|                                       | 1 500 -     | 12,3 -                          | 15,01 -                 | 0,686             |
|                                       | 1 575 -     | 15,9 -                          | 31,2 -                  | 0,778             |

(1) Retrait obtenu après 5 heures de chauffage.

Enfin l'énergie apparente d'activation déterminée à partir des valeurs de la vitesse initiale (tableau XI) suivant la représentation d'Arrhénius (figure 28) est de 55 kcal/mole. Cette valeur est la même que celle observée précédemment pour les comprimés de l'alumine delta confectionnés sous 14 kg/cm<sup>2</sup>.

## 2. DISCUSSION

La différence entre les énergies apparentes d'activation trouvées pour les comprimés (4 t/cm<sup>2</sup>) de l'alumine delta et de l'alumine alpha laisse prévoir que la transformation cristalline delta-alpha en est la cause. Puisque les comprimés de l'alumine delta confectionnés sous 14 kg/cm<sup>2</sup> accusent la même énergie d'activation que les comprimés de l'alumine alpha, il faut supposer que la transformation delta-alpha ne se produit pas pendant la période qui a servi à déterminer cette énergie d'activation, alors qu'elle a lieu lorsque les comprimés de l'alumine delta sont confectionnés sous 4 t/cm<sup>2</sup>.

Or, la compression sous 4 t/cm<sup>2</sup> des particules de l'alumine delta développe des contraintes qui sont responsables de l'activité physico-chimique accrue de tels échantillons [1]. Notamment la transformation cristalline de l'alumine delta en alpha est beaucoup plus rapide pour les comprimés confectionnés sous 4 t/cm<sup>2</sup> que pour les échantillons pulvérulents [62]. Une pression de 14 kg/cm<sup>2</sup> appliquée sur une poudre d'alumine n'en modifie pas les propriétés et les comprimés obtenus sous une telle pression peuvent être comparés à une poudre sans contraintes. L'énergie d'activation de 55 kcal/mole relative au frittage de ces comprimés a été déterminée à partir des vitesses initiales de retrait pour des températures comprises entre 1100 et 1500° C. Ces vitesses correspondent à des durées initiales du frittage de l'ordre de 50 secondes à 1100° C et 15 secondes à 1500° C

(figure 24). L'examen aux rayons X d'une poudre delta-160 soumise à des traitements identiques et de durées comparables indique l'absence totale de transformation en phase alpha [62]. Des durées bien plus longues sont nécessaires pour provoquer cette recristallisation. C'est ainsi qu'à 1200° C le taux de transformation n'atteint que 5 % environ, après un chauffage d'une demi-heure.

En revanche, une transformation appréciable des comprimés de l'alumine delta-160 (4 t/cm<sup>2</sup>) en alpha se manifeste après un temps nettement plus court. A 1200° C le taux de transformation atteint 50 % au bout de 5 minutes et à 1400° C il est de 50 % au bout de 25 secondes seulement.

Il apparaît donc, en examinant les courbes des figures 20, 21, 22 et 23 relatives aux comprimés (4 t/cm<sup>2</sup>) de l'alumine delta, qu'au cours de la période qui a servi à déterminer l'énergie d'activation de 145 kcal/mole, le taux de transformation de l'alumine delta en alpha est appréciable. Or, l'énergie d'activation de la transformation delta-alpha est de 115 kcal/mole [62]. Il est donc probable que cette transformation contrôlant la vitesse de migration des joints de grains, contrôle également le retrait.

L'énergie d'activation correspondant au retrait initial des comprimés de l'alumine alpha et ceux confectionnés sous 14 kg/cm<sup>2</sup> de l'alumine delta (55 kcal/mole) est beaucoup plus faible que celle généralement trouvée pour le frittage de l'alumine (150 kcal/mole). COBLE [16] notamment attribue cette valeur élevée à un mécanisme de diffusion en volume. OISHI et KINGERY [70] ont déterminé l'énergie d'activation correspondant à l'autodiffusion de l'oxygène dans des sphères monocristallines d'alumine et ont trouvé sensiblement la même valeur. Ceci semble donc confirmer que pour les comprimés utilisés dans ce travail, le début du retrait est contrôlé par la diffusion intergranulaire et non par la diffusion en volume.

Il faut remarquer que le début du retrait ne correspond pas nécessairement au début du frittage pris au sens que nous lui avons donné au début de ce travail.

En effet, si pour les particules dont la taille est inférieure à celle du micron, la diffusion superficielle est le mécanisme le plus probable pour expliquer la formation des "cous" interparticulaires [71], ce mécanisme ne peut être mis en évidence par des mesures rétractométriques. Sur le modèle de deux sphères en contact (chapitre I figure 1, b), il est évident que le transport de la matière depuis la surface libre d'une sphère jusqu'au "cou" ne peut conduire au rapprochement des centres des sphères.

En revanche, la variation de la surface spécifique, liée à la diminution de l'énergie libre superficielle qui est la base de tous les mécanismes du frittage (voir chapitre I), peut être considérée comme caractéristique du frittage, tout au moins au début de ce phénomène. C'est ainsi qu'il est possible de relier le grossissement des "cous" à la variation de surface spécifique d'un comprimé confectionné à partir de particules sphériques non déformables et identiques. En prenant pour modèle celui de la figure 1, b et en assimilant le "cou" à un cylindre de hauteur 2h et de rayon x (figure 29, a), la variation de surfaces due à la formation de ce "cou" rapportée à la surface s de la sphère de rayon R est donnée par

$$\frac{\Delta S}{S} = \frac{1}{4\pi R^2} (2\pi R h - 2\pi x h)$$

à condition de négliger la variation de la surface de la sphère due au départ de la matière qui a servi à former le cou. Pour un ensemble de sphères empilées la variation relative de surface  $\frac{\Delta S}{S}$  est

$$\frac{\Delta S}{S} = n \frac{\Delta s}{s}$$

n étant le nombre moyen de points de contact par sphère. Si en première approximation nous prenons

$$h = \frac{x}{2R}$$

le rayon du "cou" est relié à la variation relative de surface par

$$\frac{\Delta S}{S} = \frac{n}{4} \left[ \left( \frac{x}{R} \right)^2 - \left( \frac{x}{R} \right)^3 \right] \quad (22)$$

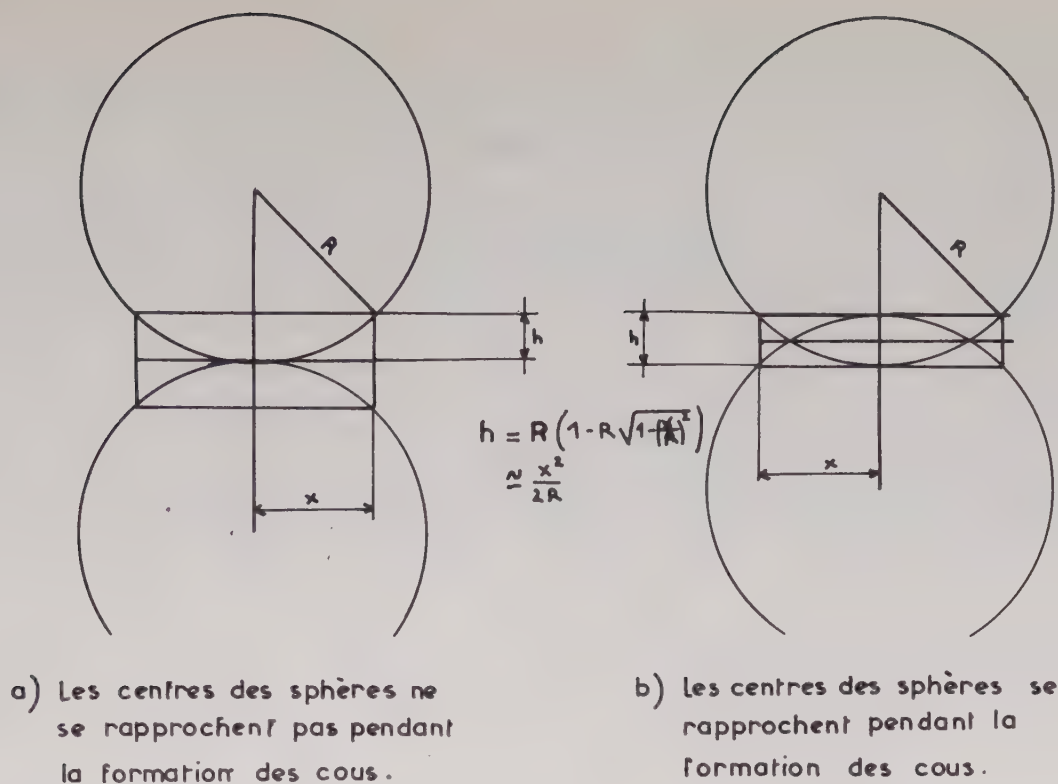


Figure 29 - Modèles géométriques simplifiés pour la formation des "cous" au début du frittage.

L'application de cette équation à un comprimé delta-160 (4 t/cm<sup>2</sup>) qui accuse après un traitement thermique à 925° C d'une heure une variation de surface spécifique de 12 %, conduit à prendre pour  $\frac{x}{R}$  une valeur moyenne voisine de 0,4 (en prenant n = 5 voir chapitre III). Cette valeur correspond sensiblement à la fin de la première étape du frittage, les "cous", qui ont pris naissance à chaque point de contact entre deux particules, ayant tendance à se rejoindre, rendent possible la migration des joints de grains (voir chapitre I).

En fait le comprimé a subi au cours de son chauffage pendant une heure à 925° C un retrait linéaire d'un %, mais il est facile de montrer que ce retrait est beaucoup trop faible pour correspondre à la formation des "cous" lorsque celle-ci s'accompagne du rapprochement des centres des particules (le transport de matière se faisant alors par diffusion en volume ou le long des joints de grains, par exemple). En effet un calcul semblable au précédent, mais basé sur le modèle des figures 1, c ou 1, d c'est-à-dire sur deux sphères initialement en contact dont les centres se rapprochent au cours de la formation du "cou" (figure 29, b) conduit pour une variation de surface spécifique de 12 % à un retrait linéaire trois fois plus important (2,90 %) qui celui observé (1 %).

Il est donc légitime d'admettre que le transport de matière lors de la formation des "cous" se fait essentiellement par diffusion superficielle. La diminution de la surface spécifique des comprimés qui commence dès 500° C, indique que ce mécanisme intervient à des températures très peu élevées. Au-delà de 1 000° C, les variations de surface spécifique supérieures à 30 % sont trop importantes pour n'être dues qu'à la formation de "cous". Le grossissement des particules commence à intervenir et se produit par la migration des joints de grains.

Les courbes de retrait linéaire que nous avons obtenues, ne traduisent donc pas le grossissement des "cous" entre les particules. Ces "cous" ont déjà eu le temps de se former avant qu'un retrait important ne se soit produit. C'est ainsi qu'un comprimé delta-160 (4 t/cm<sup>2</sup>) porté de façon "éclair" à 1 100° C et maintenu 10 secondes à cette température accuse une diminution de sa surface spécifique de 11 %, alors que son retrait est seulement de 0,7 %.

Ce qui précède explique que les transformées logarithmiques  $\log \frac{\Delta L}{L}$  en fonction de  $\log t$  selon les équations (8) et (10), ne permettent pas d'obtenir des droites dont les pentes soient compatibles avec les valeurs possibles du point de vue théorique. Il a été montré, en effet, dans le premier

chapitre que les équations qui relient le taux de retrait au temps pendant la première étape du frittage, sont de la forme  $\frac{\Delta L}{L} = K t^n$  avec  $n = 1/3$  ou  $n = 2/5$ . Les résultats obtenus avec les comprimés d'alumine conduisent à des valeurs très supérieures à 1.

Pour relier le retrait au temps il faut faire appel à des équations qui tiennent compte du grossissement des grains. Or, dans un comprimé, la loi de variation de la taille des grains est très complexe, puisqu'elle devrait faire intervenir, entre autre, l'équation de ZENER (chapitre I, équation (15)) qui tient compte du rayon des pores. Seules des lois obtenues empiriquement ont permis d'établir des équations générales reliant par exemple la porosité au temps (chapitre I, page 15) et KUCZYNSKI [47] considère que la vérification de telles équations est fortuite.

L'étude du frittage de microsphères d'alumine a permis d'identifier plusieurs mécanismes différents (mais dépendants les uns des autres) susceptibles d'intervenir dans un espace de temps très court. C'est ainsi que dès 1200° C il suffit d'une minute pour que la formation des "cous", l'élimination de la porosité et le grossissement des grains aient eu le temps de se produire. Aussi l'application des équations théoriques ne peut fournir les renseignements quantitatifs que l'état initial du matériau utilisé (particules sphériques, non poreuses et très pures) laissait espérer.

## CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Deux formes cristallines de l'alumine, la forme delta et la forme alpha, ont été utilisées pour confectionner des comprimés dont le retrait a été suivi à différentes températures. Ces aluminés, d'une très grande pureté sont constituées de particules sphériques non poreuses, sensiblement homodispersées dont le diamètre moyen varie entre 160 et 1200 Å pour les échantillons de l'alumine delta et entre 400 et 1200 Å pour ceux de l'alumine alpha.

Le retrait des comprimés chauffés à température linéairement croissante (300° C/h : chauffage lent) a été suivi à l'aide du dilatomètre A.D.A.M.E.L., modifié pour pouvoir être utilisé en rétractomètre. La technique de prises de vues photographiques du comprimé placé dans un four a permis de suivre la cinétique du retrait isotherme après l'introduction rapide (quelques secondes : chauffage "éclair") du comprimé dans la zone de haute température du four.

Nous avons montré que le frittage de ces comprimés est caractérisé par la très grande aptitude qu'ont les particules qui les composent à se souder d'abord les unes aux autres et à grossir ensuite.

L'apparition et la croissance des zones de jonction entre les particules sont contrôlées par un mécanisme de diffusion superficielle. La matière se déplace depuis la surface convexe de la particule jusqu'à la surface concave de la zone de jonction. Ce mécanisme ne contribue pas au rapprochement des centres des particules et ne participe donc pas au retrait des comprimés. La prépondérance de la diffusion superficielle devant la diffusion en volume est rendue possible par la grande surface spécifique des échantillons. L'action de la diffusion superficielle, mise en évidence par des mesures de surface spécifique, se manifeste déjà à des températures très peu élevées (500° C) et devient très rapide au-delà de 1000° C. La désorganisation des couches superficielles des particules, qui résulte de leur très forte courbure, peut expliquer cette grande mobilité des ions de la surface.

Le retrait des comprimés ne peut être dû qu'à l'élimination de la porosité intergranulaire par migration des lacunes dont les voies d'écoulement les plus rapides sont les joints de grains. Mais le grossissement des grains, par le déplacement des joints qui se produit simultanément, éloigne des pores les joints de grains dont la surface totale diminue. Si ce grossissement est suffisamment rapide, il s'oppose au retrait des comprimés en donnant naissance à une porosité intra-granulaire plus ou moins importante. Les pores occlus à l'intérieur des grains ne s'éliminent que de façon très lente. Les lacunes doivent en effet diffuser dans la masse du cristal sur des distances relativement importantes pour atteindre les joints. Ces pores peuvent même devenir stables lorsque les gaz enfermés à l'intérieur exercent une pression suffisante pour s'opposer à leur diminution de volume. Une telle porosité "figée" explique qu'après un temps suffisamment long de chauffage (entre 1100 et 1600° C), le retrait des comprimés tend toujours vers une limite très inférieure à celle correspondant à la densification théorique des comprimés.

Nous avons montré qu'un chauffage "éclair" des comprimés permet à la diffusion des lacunes (conduisant à l'élimination de la porosité et par suite au retrait) d'être efficace avant que le déplacement des joints de grains n'entraîne le grossissement des particules. Un chauffage lent (300° C/h) ne permet pas à la diffusion des lacunes de devancer la migration des joints. Il conduit donc à des retraits limites moins importants qu'un chauffage "éclair". Le temps mis pour atteindre une température désirée exerce donc une influence sur le retrait final. Cette influence est d'autant plus sensible que la vitesse de grossissement des grains, par déplacement des joints, est grande par rapport à celle de la diffusion des lacunes. Il est bien évident que si les joints migrent beaucoup plus lentement que les lacunes, ces dernières ont le temps de s'éliminer avant que les grains ne grossissent et qu'ainsi la vitesse de montée en température n'intervient pas sur la valeur du retrait final. En

revanche, lorsque la vitesse de migration des joints augmente, le temps dont disposent des lacunes pour s'éliminer par l'intermédiaire des joints diminue. Dans ce cas, le temps que laisse un chauffage "éclair" aux lacunes pour diffuser avant le grossissement des grains, peut intervenir de façon appréciable dans le retrait total.

C'est ainsi qu'il est possible d'interpréter l'influence de la recristallisation delta-alpha sur le frittage des comprimés de l'alumine initialement sous forme delta. Il a été montré, en effet, que comprimée sous  $4 \text{ t/cm}^2$  l'alumine delta se transforme rapidement en alumine alpha dès  $1200^\circ \text{C}$ . Cette transformation accélère la migration des joints de grains. Elle a donc pour effet de s'opposer au retrait et de le rendre sensible à la vitesse de montée en température. Nous avons pu observer effectivement que, pour des tailles égales de particules, le retrait limite des comprimés de l'alumine alpha était toujours supérieur à celui des comprimés de l'alumine delta. D'autre part le chauffage "éclair" des comprimés de l'alumine delta conduit à des retraits limites deux fois plus grands qu'un chauffage lent. Il convient de préciser que pour un chauffage "éclair", la majeure partie du retrait se produit tout au début de la mise en température.

Pour les comprimés de l'alumine alpha, dernier stade de l'évolution cristalline, la vitesse de migration des joints de grains dépend essentiellement de la courbure de leur surface, donc de la taille initiale des particules. Seules les plus petites particules ( $400 \text{ \AA}$ ) grossissent assez vite pour que la vitesse d'élévation de la température ait de l'influence sur le retrait. Toutefois cette influence est beaucoup moins sensible que pour les comprimés de l'alumine delta. Les comprimés confectionnés à partir des particules les plus grosses ( $1200 \text{ \AA}$ ) ne sont sensibles à la vitesse d'échauffement que s'ils appartiennent à la phase delta ; ils ne le sont plus s'ils appartiennent à la phase alpha, la courbure des joints étant trop faible pour promouvoir un déplacement suffisamment rapide de ces joints.

L'étude cinétique isotherme du retrait linéaire des différentes classes de comprimés utilisées a permis de déterminer une énergie apparente d'activation pour chacune de ces classes.

Une fraction importante (70 à 80 %) du retrait des comprimés de l'alumine delta confectionnés sous  $4 \text{ t/cm}^2$  s'effectue à vitesse constante. L'énergie apparente d'activation calculée à partir de cette fraction du retrait est de  $145 \text{ kcal/mole}$ . Or, il a été montré que pendant ce retrait les grains grossissent. Comme la transformation cristalline contrôle le grossissement des grains, elle contrôle également les phénomènes qui en dépendent et en particulier le retrait. L'énergie apparente d'activation de  $145 \text{ kcal/mole}$  peut donc correspondre à la recristallisation de l'alumine delta. De plus cette valeur est du même ordre de grandeur que celle obtenue ( $115 \text{ kcal/mole}$ ) par dosage de la phase alpha par diffraction X dans des comprimés confectionnés initialement avec de l'alumine delta.

Les pentes à l'origine des isothermes de retrait des comprimés de l'alumine alpha conduisent à une énergie apparente d'activation de  $55 \text{ kcal/mole}$ . Cette valeur est très inférieure à celle généralement trouvée pour les mécanismes de diffusion en volume au cours du frittage ( $150 \text{ kcal/mole}$ ). Puisqu'elle correspond au tout début du retrait, donc à une période pendant laquelle les grains n'ont pas subi de grossissement important, elle peut être attribuée au mécanisme de diffusion lacunaire le long des joints de grains qui contrôle le début du retrait des comprimés.

Cette même valeur de l'énergie d'activation ( $55 \text{ kcal/mole}$ ) a été trouvée à partir des pentes à l'origine des isothermes de retrait des comprimés de l'alumine delta confectionnés sous une pression extrêmement faible ( $14 \text{ kg/cm}^2$ ). Pour de tels comprimés, la transformation cristalline est plus lente que pour ceux obtenus sous  $4 \text{ t/cm}^2$ , elle n'intervient pratiquement pas pendant les premiers instants du retrait servant à déterminer l'énergie d'activation.

Il apparaît donc que le frittage de l'alumine finement divisée est contrôlé par des mécanismes de diffusion superficielle aussi longtemps que les particules conservent une dimension voisine de celle qu'elles avaient initialement. Mais du fait même de leur très faible dimension ces particules ont tendance à grossir très rapidement par migration des joints de grains. Ce grossissement des grains intervenant en même temps que l'élimination de la porosité et s'opposant à elle, détermine l'évolution finale du frittage.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] B. ARGHIROPOULOS, J. ELSTON, P. HILAIRE, F. JUILLET et S.J. TEICHNER. - Proc. 4<sup>th</sup>. Intern. Symp. React. Solids. Amsterdam, 1960. Ed J.H. de Boer 1961, p. 525.
- [2] R. CAILLAT, J.P. CUER, J. ELSTON, F. JUILLET, R. POINTUD, M. PRETTRE et S.J. TEICHNER. - Bull. Soc. Chim. 1959, 152.  
J.P. CUER, J. ELSTON et S.J. TEICHNER. - Bull. Soc. Chim. 1961, 81, 89 et 94.
- [3] P. VERGNON, F. JUILLET, J. ELSTON et S.J. TEICHNER. - Rev. Hautes Temper. et Réfract., 1964, 1, 27.
- [4] S. MAKIPRTTI. - Powder Metallurgy, Ed. W. Leszynski, Interscience N.Y. 1961. p. 97.
- [5] S.J. TEICHNER, R. CAILLAT, J. ELSTON, F. JUILLET, A. BOURASSE, B. FRANCOIS et P. VERGNON. - Science of Ceramics, Ed. G.H. Stewart, Academic Press, London et N.Y. 1965, vol. 2, p. 213.
- [6] W. KINGSTON et G. HERETTIG. - The physic of Powder Metallurgy. Ed Mc Graw-Hill N.Y. 1951.
- [7] E.V. DEGTYAREVA et I.S. KAINARSKII. - Doklady Akademii Nauk URSS, 1964, 156-4, 937-940.
- [8] J. FRENKEL. - J. of Physics, 1945, 9, 385.
- [9] G.C. KUCZYNSKI. - J. Appl. Phys., 1949, 20, 1160.
- [10] W.D. KINGERY et M. BERG. - J. Appl. Phys., 1955, 26, 1205.
- [11] H.M. O'BRIAN et G. PARRAVANO. - Powder Metallurgy, Ed. W. Leszynski Interscience N.Y. 1961, p. 191.
- [12] P.W. CLARK et J. WHITE. - Trans. Brit. Cer. Soc., 1950, 49, 305.
- [13] G.C. KUCZYNSKI. - Powder Metallurgy Ed. W. Leszynski Interscience N.Y. 1961 p. 11.
- [14] G.C. KUCZYNSKI. - Trans A.I.M.E., 1949, 185, 169.
- [15] J.B. MOSER. et D.N. WHIT MORE. - J. Appl. Phys. 1960, 31, 488.
- [16] R.L. COBLE. - J. Amer. Cer. Soc, 1958, 41, 55.
- [17] N. CABRERA. - Trans A.I.M.E., 1950, 188, 667.
- [18] P. SCHWED. - Trans. A.I.M.E., 1951, 191, 245.
- [19] B. Ya. PINES. - J. Tech. Phys., 1946, 16, 6, 737. Trad. C.E.A. RE 834.
- [20] F.R.N. NABARRO. - Solids Symposium, Bristol 1947, Phys. Soc. London 1948. p. 75.
- [21] C. HERRING. - J. Appl. Phys., 1950, 21, 437.
- [22] J.H. DEDRICK et A. GERDS. - J. Appl. Phys., 1949, 20, 1042.
- [23] B.H. ALEXANDER et R.W. BALUFFI. - J. Metals, 1950, 2, 1219.
- [24] A.L. PRANATIS et L. SEIGLE. - Powder Metallurgy, 1961. Ed. W. Leszynski, Interscience N.Y. p. 53.
- [25] H. ICHINOSE et G.C. KUCZYNSKI. - Acta Met., 1962, 10-3, 209.
- [26] E.A. AITKEN. - J. Amer. Ceram. Soc. 1960, 43, 627.

- [27] C. LEMOINE et P. LACOMBE. - Métaux, 1955, 358, 231.
- [28] L. NAVIAS. - J. Amer. Cer. Soc., 1956, 35, 141.
- [29] J.E. BURKE. - J. Amer. Cer. Soc., 1957, 40, 80.
- [30] D.L. JOHNSON. - Thèse, Université Utah, 1962.
- [31] C. HERRING. - J. Appl. Phys., 1950, 21, 301.
- [32] J. WHITE. - Science of Ceramics, Ed. G.H. Stewart, Academic Press, London et N.Y. 1962, vol. 1, p. 1.
- [33] J.E. BURKE et D. TURNBULL. - Progrss in Metal Physics, Ed. B. Chalmers, Pergamon Press, 1952, vol. 3, p. 220.
- [34] J.E. BURKE. - Ceramic Fabrication Processes, Ed. W.D. Kingery, M.I.T. Press, 1958, p. 120.
- [35] A.V. Jr. DANIELS, R.C. LOWRIE, R.L. GIBBY, I.B. CUTLER. - J. Amer. Cer. Soc., 1962, 45, 282.
- [36] R.L. COBLE. - J. Appl. Phys., 1961, 32, 793.
- [37] C.A. BRUCH. - Bull. Amer. Cer. Soc., 1962, 41, 799.
- [38] I.B. CUTLER. - Kinetics of High Temperature Processes, Ed. W.D. Kingery, M.I.T. Press, 1959, p. 120.
- [39] R.L. COBLE. - Kinetics of High Temperature Processes, Ed. W.D. Kingery, M.I.T. Press, 1959, p. 147.
- [40] F.N. RHINES, C.E. BIRCHENAL et L.A. HUGUES. - Trans A.I.M.E., 1950, 188, 378.
- [41] J.K. MACKENZIE et R. SHUTTLEXORTH. - Proc. Phys. Soc. London 1949, 62, 833.
- [42] J.E. BURKE et R.L. COBLE. - Proc. 4 th. Intern. Symp. React. Solids, Amsterdam 1960. Ed. J.H. de Boer, 1961, p. 38.
- [43] G.C. KUCZYNSKI. - Acta Met., 1956, 4, 58.
- [44] G.A. GEACH et F.D. JONES. - Research, 1949.
- [45] B.H. ALEXANDER et R.N. BALUFFI. - Acta Met., 1957, 5, 666.
- [46] R.L. COBLE. - J. Appl. Phys., 1961, 32, 787.
- [47] G.C. KUCZYNSKI. - Conférence C.E.A., 1960.
- [48] R.F. VINES, J.O. SEMMELMAN, P.W. LEE et F.P. Jr. FONVIELLE. - J. Amer. Cer. Soc., 1958, 41, 304.
- [49] R.L. COBLE. - J. Amer. Cer. Soc., 1962, 45, 123.
- [50] W.A. WEYL. - Ceramic Age, 1952, 60, 28.
- [51] T.J. GRAY. - J. Amer. Cer. Soc., 1954, 37, 534.
- [52] R.J. WALKER. - J. Amer. Cer. Soc., 1955, 38, 187.
- [53] W.J. SMOTHERS et H.J. REYNOLDS. - J. Amer. Cer. Soc., 1954, 37, 588.
- [54] H.P. CAHOON et C.J. CHRISTENSEN. - J. Amer. Cer. Soc., 1956, 39, 337.
- [55] J.W. NELSON et I.B. CUTLER. - J. Amer. Cer. Soc., 1958, 41, 406.
- [56] G.K. LAYDEN et M.C. Mc QUARRIE. - J. Amer. Cer. Soc., 1959, 42, 89.
- [57] J.P. GUER. - Thèse, Université Lyon, 1960.
- [58] F. JUILLET. - Thèse, Université Lyon, 1960.
- [59] J. LONG et S.J. TEICHNER. - Rev. Hautes Tempér. et Réfract., 1965, 2, 47.
- [60] A.S. RUSSEL et Coll. - Alumina Properties, A.L.C.O.A., Pittsburg 1956.
- [61] S. BRUNAUER, P.H. EMETT et E. TELLER. - I.A.C.S., 1938, 60, 309.
- [62] F. JUILLET. - Rev. Hautes Tempér. et Réfract., 1964, 1, 139.
- [63] A.D.A.M.E.L.. - Dilatomètre Enregistreur 1 500° C DHT 60, Notice.

- [64] A. BAUDRAN. - Bull. Soc. Fr. Ceram., 1955, 27, 13.
- [65] G. SPIESS. - Spechsaal fur Keramik - Glas - Email, 1963, 1-5, 1.
- [66] S. KRYER. - Trans Farad. Soc., 1958, 54, 1758.
- [67] P.S. ROLLER. - Ind. Eng. Chem., 1930, 22, 1206.
- [68] W.D. JONES. - Fundamental Principles of Powder Metallurgy, 1960. Pub. Edward-Arnold, London 1961, p 315.
- [69] R.L. COBLE et J.E. BURKE. - Progrès in Ceramic Science. Ed. J.E. Burke Pergamon Press, 1963, p. 240.
- [70] Y. OISHI et W.D. KINGERY. - J. Chem. Phys., 1960, 33, 480.
- [71] G.C. KUCZYNSKI. - Powder Metallurgy. Ed. W. Leszynski, Interscience N.Y. 1961, Discussion p. 29.

Manuscrit reçu le 27.10.65.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

COMPRESSION DES POUDRES

Vu et approuvé :

Pour Le Doyen de la Faculté des Sciences,  
L'Assesseur,  
G. MESNARD

Vu :

Les Membres du Jury,

M. PRETTE  
Ch. EYRAUD  
S. TEICHNER  
J. SALESSE

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 24 Août 1965

Le Recteur,  
Président du Conseil de l'Université,

IMPRIMERIE LOUIS-JEAN

Ouvrages scientifiques  
TYPO-OFFSET

GAP (Hautes-Alpes)

Dépôt légal n° 121  
1966



